

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表平10-507572

(43)公表日 平成10年(1998)7月21日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>  
H 01 M 8/02  
4/86  
8/10

識別記号

F I  
H 01 M 8/02  
4/86  
8/10

P  
B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 59 頁)

(21)出願番号 特願平8-513186  
(86) (22)出願日 平成6年(1994)10月18日  
(85)翻訳文提出日 平成9年(1997)4月18日  
(36)国際出願番号 PCT/US94/11911  
(37)国際公開番号 WO96/12317  
(87)国際公開日 平成8年(1996)4月25日

(71)出願人 ユニバーシティ オブ サザン カリフォルニア  
アメリカ合衆国 90089-1661 カリフォルニア州 ロサンゼルス ユニバーシティパーク  
(71)出願人 カリフォルニア インスティチュート オブ テクノロジー  
アメリカ合衆国 91125 カリフォルニア州 パサデナ イーストカリフォルニアブルバード 1201  
(74)代理人 弁理士 長谷 照一 (外2名)

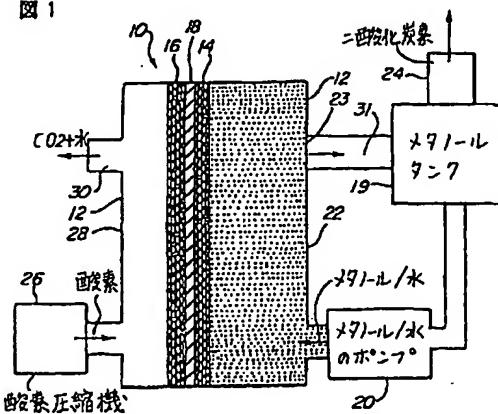
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機燃料電池並びにその作動方法およびその電極の製造方法

(57)【要約】

固体電解質膜(18)を用いる液体有機燃料電池を提供する。例えば、メタノール／水混合物のような有機燃料が電池のアノード(14)を通して循環され、他方、酸素または空気がカソード(16)を通して循環される。電池の電解質膜は、ナフィオン(商標)で作ることが好ましい。また、炭素電極構造体の性能の改良方法も提供する。すなわち、大表面積の炭素粒子／テフロン(商標)結合剤構造体をナフィオン／メタノール浴中に浸漬して電極にナフィオン(商標)を含浸させる方法である。この燃料電池のアノードの製法においては、ペルフルオロオクタンスルホン酸を含有する溶液から電極上に金属合金を堆積させる。この酸を含有する燃料添加物および新規な有機燃料についても説明する。

図1



## 【特許請求の範囲】

1. アノード、カソード、電解質、アノードを通じて有機燃料を循環させる手段およびカソードを通じて酸素を循環させる手段を有してなる液体供給型直接燃料電池において、

電解質として固体高分子電解質膜を採用し、  
実質的に酸電解質のない有機燃料を供給する  
ことを含んでなる改良。

2. 請求項1に記載の改良であって、

前記膜が固体プロトン交換膜であるもの。

3. 請求項2に記載の改良であって、

前記膜がナフィオン（商標）でできているもの。

4. 請求項2に記載の改良であって、

前記膜が改変したペルフルオリネートスルホン酸ポリマでできているもの。

5. 請求項2に記載の改良であって、

前記膜がポリヒドロカーボンスルホン酸ポリマでできているもの。

6. 請求項2に記載の改良であって、

前記膜が二つ以上のプロトン交換膜の複合物でできているもの。

7. 請求項1に記載の改良であって、

前記有機燃料がメタノール、ホルムアルデヒドおよびギ酸からなるグループから選択されるもの。

8. 請求項1に記載の改良であって、

前記有機燃料がジメトキシメタン、トリメトキシメタンおよびトリオキサンからなるグループから選択されるもの。

9. 請求項1に記載の改良であって、

前記アノードが市販の電極に親水性のプロトン導電性で水不溶性のイオノマを含浸させてなるもの。

10. 請求項9に記載の改良であって、

前記イオノマがナフィオン（商標）であるもの。

11. 請求項9に記載の改良であって、

前記イオノマがモンモリロナイトクレイであるもの。

12. 請求項9に記載の改良であって、

前記イオノマがアルコキシセルロースであるもの。

13. 請求項9に記載の改良であって、

前記イオノマがシクロデキストリンであるもの。

14. 請求項9に記載の改良であって、

前記イオノマがゼオライトの混合物であるもの。

15. 請求項9に記載の燃料電池であって、

前記イオノマがリン酸水素ジルコニウムであるもの。

16. アノードと、

カソードと、

前記アノードと前記カソードの間に設けられた固体高分子電解質膜と、

前記アノードを通じて液体有機燃料および水の溶液を循環させ、当該溶液は実

質的に硫酸を含んでいないものである手段と、

前記カソードを通じて酸素を循環させる手段と

を備えてなる液体供給型燃料電池。

17. 親水性のプロトン導電性の水不溶性のイオノマを含浸させたアノードと

カソードと、

前記アノードと前記カソードの間に設けられた高分子電解質膜と、

前記アノードを通じて液体有機燃料および水の溶液を循環させる手段と、

前記カソードを通じて酸素を循環させる手段と

を備えてなる液体供給燃料電池。

18. 請求項17に記載の燃料電池であって、

前記膜が固体プロトン交換膜であるもの。

19. 請求項18に記載の燃料電池であって、

前記膜がナフィオン(商標)でできているもの。

20. 請求項18に記載の燃料電池であって、

前記膜が改変したペルフルオリネートスルホン酸ポリマでできているもの。

21. 請求項18に記載の燃料電池であって、

前記膜がポリヒドロカーボンスルホン酸ポリマでできているもの。

22. 請求項18に記載の燃料電池であって、

前記膜が二つ以上のプロトン交換膜の複合物でできているもの。

23. 請求項17に記載の燃料電池であって、

前記有機燃料がメタノール、ホルムアルデヒドおよびギ酸からなるグループから選択されるもの。

24. 請求項17に記載の燃料電池であって、

前記有機燃料がジメトキシメタン、トリメトキシメタンおよびトリオキサンからなるグループから選択されるもの。

25. 請求項17に記載の燃料電池であって、

前記イオノマがナフィオン（商標）であるもの。

26. 請求項17に記載の燃料電池であって、

前記イオノマがモンモリロナイトクレイであるもの。

27. 請求項17に記載の燃料電池であって、

前記イオノマがアルコキシセルロースであるもの。

28. 請求項17に記載の燃料電池であって、

前記イオノマがシクロデキストリンであるもの。

29. 請求項17に記載の燃料電池であって、

前記イオノマがゼオライトの混合物であるもの。

30. 請求項17に記載の燃料電池であって、

前記イオノマがリン酸水素ジルコニウムであるもの。

31. アノードチャンバおよびカソードチャンバを有するハウジングと、

前記ハウジング内に取り付けられ、前記アノードチャンバと前記カソードチャンバを分離するナフィオン（商標）高分子電解質膜と、

カソードチャンバに面する前記膜の一側面上に形成されたカソードと、

アノードチャンバに面する前記膜の反対面上に形成され、ナフィオン（商標）を含浸させたアノードと、

前記アノードを通って液体有機燃料および水の溶液を循環させる手段と、

前記カソードを通って酸素を循環させる手段と、

前記アノードチャンバから二酸化炭素を抜き取る手段と、

前記カソードチャンバから酸素および水を抜き取る手段と  
を備えてなる液体供給燃料電池。

32. 親水性の水不溶性のプロトン導電性のイオノマを含浸させた金属合金  
を備えてなる電極。

33. バインダで支持された大表面積の炭素粒子でできた炭素構造体を処理す  
る方法であって、

炭素構造体を液体ペルフルオリネートスルホン酸ポリマを含む浴の中に浸漬す  
るステップと、

前記炭素構造体を取り出して乾燥するステップと  
を含んでなる方法。

34. 請求項33に記載の方法であって、

前記ポリマがメタノール中1%ナフィオン（商標）の溶液であることを特徴と  
するもの。

35. 請求項33に記載の方法であって、

前記炭素構造体を液体ポリマを含む浴の中に浸漬するステップが5から10分  
間おこなわれることを特徴とするもの。

36. 請求項33の方法により処理された構造体。

37. 液体供給型燃料電池に使用する電極を製造するのに使用する電着浴にお  
いて、

前記浴にある量のペルフルオロオクタンスルホン酸を加えることを含む改良。

38. 燃料電池に使用する電極を製造する方法であって、

硫酸中に金属塩を溶解した溶液を含む浴を提供するステップと、

前記浴にペルフルオロオクタンスルホン酸を加えるステップと、

前記浴の中に大表面積炭素電極構造体を配置するステップと、

前記浴の中にアノードを配置するステップと、

前記電極の上に所望の量の金属が堆積するまで前記アノードと前記電極との間に電圧を掛けるステップと

を含んでなる方法。

39. 請求項38に記載の方法であって、

前記金属塩がヘキサクロロ白金酸およびカリウムペンタクロロアカルテニウムを含む

ことを特徴とする方法。

40. 請求項38に記載の方法であって、

前記アノードが白金でできている

ことを特徴とする方法。

41. 請求項38に記載の方法であって、

前記炭素電極構造体がテフロン(商標)バインダと結合した炭素を含む  
ことを特徴とする方法。

42. 請求項38に記載の方法であって、

前記炭素電極が、15重量%のテフロン(商標)バインダで結合され炭素ペー  
スの繊維層の上に塗布された大表面積炭素を含む  
ことを特徴とする方法。

43. 請求項38に記載の方法であって、

前記酸が0.01~0.05Mの範囲の濃度で用意される  
ことを特徴とする方法。

44. 請求項38に記載の方法であって、

さらに、前記浴から前記電極を抜き出して脱イオン水で洗浄するステップを含  
んでなる

ことを特徴とする方法。

45. 液体有機燃料電池に使用するための金属イオンがその上に堆積された電  
極を製造する方法であって、

硫酸中に溶解したヘキサクロロ白金酸およびカリウムペンタクロロアコルテニウムの溶液を含む浴を提供し、前記ヘキサクロロ白金酸およびカリウムペンタクロロアコルテニウムが0.01～0.05Mの範囲の濃度を有するステップと、ペルフルオロオクタンスルホン酸を、0.1～1.0グラム/リ

ットルの範囲の濃度で前記浴に加えるステップと、

前記浴の中に大表面積炭素電極を配置し、前記炭素電極構造体は約200メートル/グラムの表面積の炭素粒子とテフロン(商標)バインダの混合物を有し、その混合物が纖維ベースのカーボンペーパに塗布されているステップと、

前記浴の中に白金電極を配置するステップと、

前記アノードと前記電極との間に、前記電極の上に所望量の白金とルテニウムが堆積してくるまで電圧を掛けるステップと  
を含んでなる方法。

4·6. 請求項4·5に記載の方法により製造した電極。

4·7. 液体供給型燃料電池において、

燃料電池の燃料にある量のペルフルオロオクタンスルホン酸を加えることを含む改良。

4·8. 請求項4·7に記載の改良であって、

前記ペルフルオロオクタンスルホン酸が少なくとも0.0001Mの濃度でもって用意される

ことを特徴とする改良。

4·9. 請求項4·8に記載の改良であって、

前記ペルフルオロオクタンスルホン酸が0.0001Mから0.01モルの範囲にある

ことを特徴とする改良。

5·0. アノードと、

カソードと、

前記アノードを通じて液体有機燃料、水、酸電解質およびペルフルオロオクタンスルホン酸添加溶液を循環させる手段と、

前記カソードを通じて酸素を循環させる手段と

を備えてなる液体供給型燃料電池。

### 51. アノードと、

カソードと、

電解質と、

トリオキサン、ジメトキシメタン、およびトリメトキシメタンからなるグループから選択された液体有機燃料を前記アノードを通って循環させる手段と、

前記カソードを通じて酸素を循環させる手段と

を備えてなる液体供給型燃料電池。

52. 請求項51に記載の燃料電池であって、

前記燃料が水の中に0.1と2.0Mの間の濃度に溶解している

ことを特徴とするもの。

### 5.3. エネルギーを発生させる方法であって、

液体供給型燃料電池を提供するステップと、

前記液体供給型燃料電池を、トリオキサン、ジメトキシメタン、およびトリメトキシメタンからなるグループから選択された有機燃料を使用して運転するステップヒ

を含んでなる方法。

**【発明の詳細な説明】****有機燃料電池並びにその作動方法およびその電極の製造方法****発明の背景****発明の起源**

本明細書で述べる発明は、NASAとの契約に基づいて行った研究でなされた発明であるので、契約当事者が権利を保有すると決定されている一般法96-517(35 USC 202)の規定に従わねばならない。

**技術分野**

本発明は、概して有機燃料電池に関し、詳しくは、液体供給型有機燃料電池に関する。

**背景の技術**

燃料電池は、燃料の酸化反応によって自由エネルギーが変化して電気エネルギーに変換される電気化学電池である。有機／空気燃料電池の場合、メタノール、ホルムアルデヒドまたはギ酸のような有機燃料がアノードで酸化されて二酸化炭素になり、一方、空気または酸素がカソードで還元されて水になる。有機燃料を利用する燃料電池は、有機燃料の比エネルギーが高いので（例えば、メタノールの比エネルギーは、6232 Wh/kgである）、固定用途と移動可能な用途の両者の一部にとって極めて魅力的である。

有機／空気燃料電池としては、以下の2種類が知られている。

1. 「間接式」または「再生式(reformer)」燃料電池：その有機燃料は、触媒反応によって再生処理されて一酸化炭素を含有しない水素になり、このようにして得られた水素が燃料電池のアノードで酸化される。
2. 「直接酸化式」燃料電池：その有機燃料は、予め化学的に修飾されることなく燃料電池中に直接供給され、アノードで酸化される。

直接酸化燃料電池は、燃料を処理する工程が不要である。したがって、直接酸化燃料電池は、重量と容積の面で間接燃料電池を凌ぐかなりの利点がある。直接酸化燃料電池は、蒸気又は液体で供給される有機燃料を使用する。将来有望な現在の技術の直接酸化燃料電池は、一般に、有機燃料と硫酸電解質の液体混合物を

燃料電池のアノードを通過させて循環させる液体供給構造を採用している。

現在の技術の直接メタノール燃料電池は、硫酸の電解質を使用するので、いくつもの問題点がある。硫酸は、腐食性が高いので、硫酸を使用すると、その燃料電池を製造するのに用いる材料が著しく制約される。一般に、高価な耐腐食性材料が必要である。この燃料電池内に生成する硫酸イオンは、電極触媒に吸着する傾向が強いので、燃料の電気酸化の反応が阻害され、燃料電極の性能が低下する。また硫酸は80℃より高い温度で分解する傾向があり、その分解生成物は通常、硫黄を含有しており電極触媒を無力にすることがある。マルチ電池スタックの場合、硫酸電解質を使用すると、寄生短絡電流 (parastic shunt current) を生じることがある。

直接型および間接型両者の代表的な燃料電池は、米国特許第3, 013, 908号、同第3, 113, 049号、同第4, 262, 063号、同第4, 407, 905号、同第4, 390, 603号、

同第4, 612, 261号、同第4, 478, 917号、同第4, 537, 840号、同第4, 562, 123号および同第4, 629, 664号に記載されている。

例えば、米国特許第3, 013, 908号と同第3, 113, 049号には、硫酸の電解質を用いる液体供給直接メタノール燃料電池が記載されている。米国特許第4, 262, 063号、同第4, 390, 603号、同第4, 478, 917号および同第4, 629, 664号には、高分子量電解質または固体プロトン伝導性膜を、イオンを伝導する層 (ionically conducting layer) としてアノードとカソードの間に挿入して有機燃料がアノードからカソードへ移動する (crossover) のを減少させるという硫酸ベースメタノール燃料電池の改良が記載されている。イオン伝導層を使用すると、移動を減らす働きがあるが、イオン伝導層は、硫酸電解質としか使用されない。したがって、この燃料電池には、電解質として硫酸を使用する上記の各種の欠点がある。

電解質として硫酸を使用することに伴う上記の問題点に鑑み、電解質として硫酸を必要としない液体供給燃料電池を提供することが望ましい。

液体供給燃料電池の作動特性の改良に加えて、このような燃料電池用の大表面積電気触媒電極の従来の製造法も改良する必要がある。燃料電池の電極の即存の製造法は、かなり時間がかかりかつ高価な方法である。具体的に述べると、電極を製造するには、まず、大表面積の炭素に担持された合金粉末を、通常、約24時間を要する化学的方法で製造する必要がある。炭素に担持された合金粉末を製造したならばテフロン結合剤と混合し、次に炭素繊維ベースの支持体に適用してガス拡散電極 (gas diffusion electrode) が得られる。

テフロン結合剤から生じる不純物を揮発させてテフロンの繊維マトリックスを得るために、この電極を200-300℃まで加熱する。この加熱ステップ中、電極触媒の酸化と焼結が起こり電極の表面の活性が低下することがある。したがって、これらの電極は、再度活性化してから使用する必要がある場合が多い。

また、従来法で製造される電極は、通常、ガス拡散型であり、そして液体燃料によって適当には漏れないので、液体供給型燃料電池には有効に使用できない。一般に、液体供給型燃料電池に使用する燃料酸化電極 (アノード) の構造と特性は、水素／酸素燃料電池のようなガス／蒸気供給燃料電池とは全く異なっている。液体供給燃料電池に使用する電極構造体は、極めて多孔質でなければならず、かつ液体燃料溶液は全ての、微細孔を漏らさねばならない。燃料電極で発生する二酸化炭素は、反応領域から有効に放出されなければならない。電極を十分に漏らすことは、液体供給燃料電池にとって重要問題であるが、また硫酸の電解質を使用する燃料電池にとっても重要問題である。

上記のことから分かるように、特に液体供給燃料電池に使用する電極の改良製造方法を提供することが望ましい。また、本来、ガス供給燃料電池用に適応されていた電極を、液体供給電池に使用するため改質する方法も案出することが望ましい。

液体供給燃料電池自身を改良しかつ燃料電池の電極の改良製造法を提供するに加えて、新しい有効な燃料を提供することが望ましい。一般に、燃料電池内で完全でかつ効率的な電気化学酸化がなされる液体燃料を提供することが望ましい。直接酸化燃料電池内での有機燃料の有効な利用は、一般にその有機化合物が燃料

電池内のアノードで酸化される際の容易さに左右される。メタノールのような従来

の有機燃料は、電気酸化することはかなり困難である。特に、メタノールのような有機化合物の電気酸化は、多重電子移動 (multiple electron transfer) が行われ、いくつもの中間ステップを有する非常に束縛されたプロセス (very hindered process) である。これらのステップで、燃料分子が解離吸着されて、比較的容易に酸化される活性表面種が 成される。解離吸着と表面反応が容易なことによって通常、電気酸化の容易さが決定される。その外の従来の燃料の例えはホルムアルデヒドは、一層容易に酸化されるが他の欠点がある。例えば、毒性が非常に強い。また、ホルムアルデヒドは、極めて水に溶解し易いため、燃料電池のカソードの方に移動するので、燃料電池の性能が低下する。その外の従来の有機燃料、例えはギ酸は、腐食性である。さらに、従来の有機燃料の多くは、電気酸化中、燃料電池の電極を損うので長期間の作動を妨げる。上記のことから明らかのように、メタノール、ホルムアルデヒドおよびギ酸のような従来の有機燃料の欠点を克服する、特に液体供給燃料電池に使用される改良燃料を提供することが望ましい。

#### 発明の概要

本発明の一般的な目的は、改良された直接型液体供給燃料電池を提供することである。本発明の特別の一目的は、硫酸の電解質を必要としない直接型液体供給燃料電池を提供することである。本発明の他の特別な目的は、液体供給燃料電池に用いる電極を十分に濡れさせることである。本発明のさらに他の目的は、硫酸電解質を有する燃料電池で使用する電極を濡らす改良方法を提供することである。本発明のさらに他の特別な目的は、液体供給燃料電池に使用する改

良された燃料を提供することである。

硫酸電解質を必要としない改良された液体供給直接燃料電池を提供する目的は、多孔質でかつ燃料で濡らすことができる電池型アノードと組合わせで固体ポリマー電解質膜を用いることによって、一部達成される。改良液体燃料電池では、

電池型アノード構造体とカソードを、固体ポリマー・プロトン伝導性膜の両面に結合させて、膜-電極組立て体が形成される。実質的に硫酸を含有しないメタノールと水の溶液を該組立体のアノード側を通過させて循環させる。

固体ポリマー膜は、電気化学的安定性と機械的安定性に優れ、イオン伝導性が高いので、部分的に使用され、かつ電解質とセパレータの両者として機能することができる。また、メタノールの電気酸化および空気または酸素の電気還元の反応は、電極/硫酸の界面に比べて電極/膜電解質の界面の方が容易である。この膜を使用すると、120℃と高い温度で燃料電池を作動させることができる。燃料と水の溶液は実質的に硫酸を含有していないので、燃料電池とその付属品に高価な耐腐食性部材は不要である。硫酸電解質が利用されている場合には存在している。燃料と水の溶液中の伝導性イオンが存在していないので、マルチ電池スタック中に寄生分路電流が生じる可能性が実質的になくなる。

上記固体ポリマー電解質としては、プロトン伝導性カチオン交換膜、例えばペルフルオロ化スルホン酸ポリマーの膜：ナフィオン（商標）が好ましい。ナフィオンは、テトラフルオロエチレンとペルフルオロビニルエーテルスルホン酸のコポリマーである。改質ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー、ポリ炭化水素スルホン酸、および2種以上のプロトン交換膜の複合体の膜も使用できる。

アノードは、貴金属および非貴金属の白金ベース合金の大表面積

の粒子で製造することが好ましい。有機燃料の電気酸化を行うのに二成分および三成分の組成物を使用することをできる。白金を10-90原子百分率の範囲で変化させた組成を有する白金-ルテニウム合金は、メタノールを電気酸化するのに好ましいアノードの電極触媒である。この合金粒子は、微細金属粉末の形態すなわち「担持されていない」形態かつ、または大表面積の炭素材料に担持された形態である。

従来の燃料電池アノード構造体（ガス拡散型）は、液体供給型有機/空気燃料電池に使用するのに適していない。これら従来の電極は、燃料に対する濡れ特性が低い。これら従来の電極は、その濡れ特性を改良する物質でコートすることによって、液体供給型燃料電池用に改質することができる。1000以上の当量を

有するナフィオンが好ましい物質であるがこの添加剤は、液体／触媒界面の界面張力を低下させて電極の細孔と粒子が燃料と水の溶液によって均一に濡れるようになり、電極触媒の利用が促進される。濡れ特性を改良するうえに、ナフィオン添加剤は、固体電解質膜にイオン連続性 (ionic continuity) を付与し、燃料酸化反応で発生したプロトンまたはヒドロニウムイオンを燃料酸化反応によって有效地に移動させることができる。さらに、この添加剤によって、電極の細孔から二酸化炭素の離脱が容易になる。添加剤としてペルフルオロ化スルホン酸を使用することによって、アニオン基が電極／電解質の界面に強く吸着されることはない。その結果メタノールの電気酸化反応は、硫酸電解質の場合より容易になる。望ましい特性を有する他の親水性プロトン導電性添加剤としては、モンモリロナイトクレー、アルコキシセルロース類、シクロデキストリン類、ゼオライト類の混合物およびリン酸水素ジルコニアがある。

液体供給燃料電池内で作動する電極を改良する目的は、電極を製造するのに用いる電着浴中に添加剤としてペルフルオロオクタンスルホン酸を使用することによって、部分的に達成される。ペルフルオロオクタンスルホン酸を添加剤として使用する電着法は、大表面積の炭素電極構造体を金属塩含有浴内に配置し、アノードを該浴内に配置し、次に所望量の金属が電極に電着するまで、該アノードとカソードの間に電圧を印加するステップで構成されている。金属を電極に電着させた後、電極を浴から取り出して脱イオン水内で洗浄する。

好ましい金属塩としては、ヘキサクロロ白金酸および、カリウムペンタクロロアコルテニウムがある。アノードは白金で構成されている。炭素電極構造体としては、商標テフロン（商標）で販売されているポリテトラフルオロエチレンで結合された大表面積の炭素粒子がある。

硫酸電解質を有する液体供給燃料電池内で電極を十分に濡れさせる目的は、燃料電池の燃料混合物に、添加剤としてペルフルオロオクタンスルホン酸を用いることによって達成される。ペルフルオロオクタンスルホン酸は、0.001~0.1Mの濃度で有機燃料と水の混合物に添加することが好ましい。

有機燃料電池に使用する新しい燃料を提供する一般目的は、トリメトキシメタ

ン、ジメトキシメタンまたはトリオキサンを使用することによって達成される。これら3種の新しい燃料はすべて、燃料電池内で、電極を損うことなく、高速度で酸化されて二酸化炭素と水になることができる。さらに、トリメトキシメタンもジメトキシメタンもトリオキサンも腐食性ではない。これら3種の新しい燃料の酸化速度は、従来の有機燃料と同等以上である。例えば、ジメト

キシメタンの酸化速度は、同じ温度でメタノールより高い。トリオキサンはホルムアルデヒドと同等の酸化速度を達成している。しかし、トリオキサンは、分子量がホルムアルデヒドよりはるかに高いので、ホルムアルデヒドの分子ほどには容易に燃料電池のカソードの方に移動しない。

トリメトキシメタン、ジメトキシメタンおよびトリオキサンは、上記改良点のいずれかを有する燃料電池に利用することができる。しかし、これら改良燃料は、従来の燃料電池全体を含めて他の有機燃料電池にも有利に使用できる。

これらのことに基づいて、上記本発明の各種一般目的は達成される。本発明の他の目的と利点は、以下の詳細の説明で明らかになるであろう。

#### 図面の簡単な説明

本発明の目的と利点は、以上の詳細な説明と添付図面を参照すれば一層容易に明らかになるであろう。

図1は、本発明の好ましい実施態様にしたがって構成された、固体ポリマー膜を有する改良液体供給有機燃料電池の模式図である。

図2は、図1に示す改良液体供給有機燃料電池を利用するマルチ電池燃料系の模式図である。

図3は、液体有機燃料中の固体ポリマー膜電解質と硫酸電解質の性能を示すグラフである。

図4は、メタノール／空気およびメタノール／酸素の組合せ場合の、図1に示す液体供給燃料電池の性能を示すグラフである。

図5は、図1に示す液体供給燃料電池の性能に対する燃料の濃度の効果を示すグラフである。

図6は、図1に示す燃料電池の燃料電極とカソードの分極挙動を示すグラフである。

図7は、流体供給電池に用いる、親水性のプロトン伝導性イオノマー添加剤を含有する電極の製造法を示すブロック図である。

図8は、イオノマー添加剤を含有し、かつ図7に示す方法にしたがって製造された電極におけるメタノール酸化の分極特性を示すグラフである。

図9は、電着浴内にペルフルオロオクタンスルホン酸を使用する、電極の製造方法を示すブロック図である。

図10は、図9に示す方法を実施する際に使用する電気化学電池の模式図である。

図11は、図9の方法を使用して電極を製造する場合の例示分極曲線である。

図12は、硫酸電解質を使用しあつ燃料添加剤としてペルフルオロオクタンスルホン酸を利用する燃料電池の分極曲線を例示するグラフである。

図13は、硫酸電解質を有する半電池内に各種燃料濃度レベルで燃料としてジメトキシメタンを用いる燃料電池の分極曲線を例示するグラフである。

図14は、硫酸電解質を有する半電池内の温度と濃度を変えて、燃料としてジメトキシメタンを用いる燃料電池の分極曲線を例示するグラフである。

図15は、燃料としてジメトキシメタンを用いる図1の燃料電池の、電流密度の関数としての電池電圧を示すグラフである。

図16は、硫酸電解質を有する半電池内に各種燃料濃度レベルで

燃料としてトリメトキシメタンを使用する燃料電池の分極曲線を例示するグラフである。

図17は、硫酸電解質を有する半電池内の温度と濃度を変えて、燃料としてトリメトキシメタンを用いる燃料電池の分極曲線を例示するグラフである。

図18は、燃料としてトリメトキシメタンまたはメタノールを用いる図1の燃料電池の、電流密度の関数としての電池電圧を示すグラフである。

図19は、2モルの硫酸電解質を有する半電池内に種燃料濃度レベルで燃料としてトリメトキシメタンを使用する燃料電池の分極曲線を例示するグラフである

図20は、半電池内の硫酸電解質の温度と濃度を変えて、燃料としてトリメトキシメタンを使用する燃料電池の分極曲線を例示するグラフである。

図21は、燃料としてトリメトキシメタンを使用する図1の燃料電池の、電流密度の関数としての電池電圧を例示するグラフである。

#### 発明の詳細な説明

諸図面を参照して、本発明の好ましい実施態様を以下に説明する。最初に個体ポリマー電解質膜およびイオノマーのアノード添加剤を使用する改良液体供給有機燃料電池について、主に図1～6を参照して述べる。次にイオノマー添加剤を有するアノードの製造法について図7～8を参照にして述べる。ペルフルオロオクタンスルホン酸を含有する浴内で電極を製造することによって濡れ特性を改善する方法について図9～11を参照して述べる。燃料添加剤としてペ

ルフルオロオクタンスルホン酸を利用する燃料電池について図12を参照にして説明する。ジメトキシメタン、トリメトキシメタンおよびトリオキサンを燃料として利用する燃料電池について図13～21を参照して説明する。

#### 個体プロトン伝導性電解質膜を利用する燃料電池

図1は、ハウジング12、アノード14、カソード16および個体ポリマープロトン伝導性カチオン交換電解質膜18を備えた液体供給有機燃料電池10を示す。以下に一層詳細に説明するように、アノード14、カソード16および個体ポリマー電解質膜18は、単一の多重層複合構造体が好ましく、これは本明細書では膜一電極組立て呼称する。ポンプ20は、有機燃料と水の溶液をハウジング12のアノード室22内にポンプ輸送するために設置されている。その有機燃料と水の混合物は、出口ポート23から取り出して、メタノールタンク19を有する、図2を参照して以下に説明する再循環システムを通じて再循環される。アノード室で生成した二酸化炭素はタンク19内のポート24を通じて放出される。酸素または空気の圧縮器26が、酸素または空気を、ハウジング12内のカソード室28中に供給するために設けられている。以下に説明する図2は、再循環システムを有する個々の燃料電池のスタッフを組み込んだ燃料電池システムを示す

。図1の燃料電池の以下の詳細な説明は、アノード1-4、カソード1-6および膜1-8の構造と機能を中心として行う。

使用する前に、アノード室2-2は有機燃料と水の混合物で満たし、そしてカソード室2-8は空気と酸素で満たす。作動中、有機燃料はアノード1-4を通過して循環され、一方、酸素または空気はカソ-

ド室2-8内にポンプ輸送されカソード1-6を通過して循環される。電気負荷（図示せず）アノード1-4とカソード1-6の間に接続されると、有機燃料の電気酸化がアノード1-4で起こり、かつ酸素の電気還元がカソード1-6で起こる。アノードとカソードで異なる反応が起こると、これら2電極間に電圧差が生じる。アノード1-4での電気酸化で生成した電子が外部負荷（図示せず）を通じて伝導されて最後にカソード1-6で捕捉される。アノード1-4で生成した水素イオンとプロトンは膜電解質1-8を横切ってカソード1-6にむかって直接輸送される。したがって、電流は、電池を通過するイオンの流れと外部負荷を通過する電子によって保持される。

上記のように、アノード1-4、カソード1-6および膜1-8は、単一の複合体の層構造体を形成している。好ましい実施態様では、膜1-8は、ペルフルオロ化プロトン交換膜材料のナフィオン（商標）で製造される。ナフィオン（商標）はテトラフルオロエチレンとペルフルオロビニルエーテルスルホン酸のコポリマーであるが他の膜材料も使用できる。例えば、改質ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー、ポリ炭化水素スルホン酸および2種以上のプロトン交換膜の複合体の膜が使用できる。

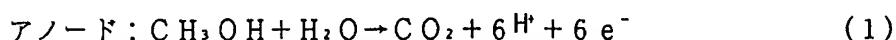
アノード1-4は、白金ールテニウム合金の粒子で製造され、これらの粒子は、微細金属粒末としてすなわち「担持されていない」かまたは大表面積の炭素上に分散されすなわち「担持されている」。大表面積の炭素は、米国のCabot Inc.社が提供するVulcan XC-72Aのような材料でもよい。炭素繊維シートのバッキング（図示せず）を、電気触媒の粒子と電気接続を行うために使用する。市販のToray（商標）ペーパを電極バッキングシートとして使用する。Toray（商標）ペーパのバッキングに担

持された合金電気触媒が米国マサチューセッツ州フラミンガム所在のE-Tek, Inc. 社から入手できる。あるいは、担持されていない電気触媒と担持された電気触媒は、テフロン結合材で結合し、Torayペーパーパッキング上に塗布してアノードを製造する化学的方法で製造することができる。電気触媒電極を効率的に時間をかけずに製造する方法を以下に詳細に説明する。

第二の金属がスズ、イリジウム、オスミウムまたはレニウムである白金ベースの合金は白金ールテニウムの代りに使用できる。一般に、合金は、燃料電池に使用される燃料に関連して選択される。白金ールテニウムがメタノールを電気酸化するのに好ましい。白金ールテニウムの場合、電気触媒層中に添加する量は0.5~4.0 mg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。添加レベルは低いより高い方が一層効率的な電気酸化が実現される。

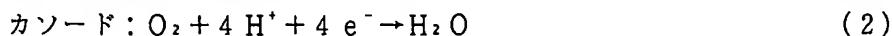
カソード16はガス拡散電極であり、白金粒子が膜18の一方の面に結合している。カソード16は、膜18のアノード14の反対側の面に結合された担持されていないかまたは担持されている白金で製造することが好ましい。米国のJohnson Matthey Inc. 社から入手できる担持されていない白金黒（燃料電池グレード）または米国のE-Tek; Inc. 社から入手できる担持された白金材料がカソード用に適している。アノードの場合、カソード用の金属粒子を炭素のパッキング材料上にのせることが好ましい。電気触媒粒子を炭素パッキング上に負荷する量は0.5~4.0 mg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。電気触媒合金と炭素纖維のパッキングは、10~50重量%のテフロンを含有し、三相界面を生成しつつ酸素の電気還元によって生成した水を効率的に除去するのに必要な疎水性が提供される。

作動中、濃度範囲が0.5~3.0 mol/Lの燃料と水の混合物（酸性またはアルカリ性の電解質を含有していない）を、アノード室22内のアノード14を通過させて循環させる。利用する流速は、10~500 mL/minの範囲が好ましい。燃料と水の混合物がアノード14を通過して循環するとき、代表的なメタノール電池の場合、下記の電気化学反応が起こり電子を放出する。

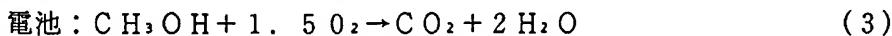


上記反応で生成した二酸化炭素は、燃料と水の溶液とともに出口23を通じて取り出され、気液分離器で該溶液から分離される（図2を参照して以下に説明する）。次に燃料と水の溶液は、ポンプ20で電池内に再循環される。

上記方程式（1）で示す電気化学反応と同時に、電子を捕捉する、酸素の電気還元を行う他の電気化学反応がカソード16に起こり、下記方程式で表される。



方程式（1）と（2）で示される個々の電極反応によって、下記方程式で表される代表的なメタノール燃料電池の総括反応が行われる。



十分に高い濃度の燃料で、 $500 \text{ mA/cm}^2$  より高い電流密度

を維持することができる。しかしながら、これらの濃度では、膜18を横切ってカソード16へ向かう燃料の移動速度が、その燃料電池の効率と電気的性能が著しく低下する程度にまで増大する。 $0.5 \text{ mol/l}$  より低い濃度では、電池の作動が、 $100 \text{ mA/cm}^2$  未満の電流密度に限定される。低い流速が、低い電流密度の場合に適用可能であることが見出された。高電流密度で作動させる場合、電気化学反応によって生成する二酸化炭素を除くためのみならず、有機燃料のアノードに対する物質輸送速度を増大するため、高い流速が必要である。また低流速によって、燃料の、膜を通過してアノードからカソードへの移動が減少する。

酸素または空気は、 $10 \sim 30 \text{ psig}$  の範囲の圧力下でカソード16を通過して循環させることが好ましい。外界圧力より高い圧力によって、電気化学反応の部位への酸素の質量輸送が、特に高い電流密度の場合に改善される。カソードにおいて電気化学反応で生成する水は、ポート30を通じて酸素の流れによってカソード室28から移送される。

水に溶解している液体燃料は、アノードで電気酸化されるのに加えて、固体ポリマー電解質膜18を透過して、カソードの電気触媒の表面の酸素と結合する。このプロセスはメタノールを例に挙げて方程式（3）に示されている。この現象は「燃料移動（fuel crossover）」と呼ばれている。燃料の移動によって酸素電

極の作動電位が低下して、有用な電気エネルギーを生成することなく燃料が消費される。一般に、燃料の移動は、効率を低下させ、性能を低下させかつ燃料電池内で熱を生成する寄生反応である。したがって、燃料の移動速度を最小にすることが望ましい。この移動速度は、固体電解質膜を通過する燃料の透過性に比例し、濃度が増大し温度が上昇

するにつれて増大する。含水量が低い固体電解質膜を選ぶことによって、膜の液体燃料に対する透過性を低下させることができる。燃料に対する透過性を低下させると移動速度が低下する。また、分子の大きさが大きい燃料は、拡散係数が、分子の大きさが小さい燃料より小さい。したがって、透過性は、分子の大きさが大きい燃料を選択することによって下げることができる。水溶性の燃料が望ましいとはいえ、溶解性が中位の燃料は低い透過性を示す。高沸点の燃料は蒸発しないので、このような燃料の膜を通じての輸送は液相で行われる。蒸気の透過性は液体より高いので、高沸点の燃料は一般に移動速度が低い。また、液体燃料の濃度は、移動速度を下げるために下げてもよい。疎水性部位と親水性部位が最適に分布しているアノード構造体は、液体燃料によって十分に濡れて電気化学反応が十分に保持され、かつ過剰量の燃料が膜電解質に接近するのを防止する。したがって、アノード構造体を適当に選択すれば、高性能と望ましい低移動速度を得ることができる。

固体電解質膜は60℃より高い温度では水が透過可能なので、かなりの量の水が透過と蒸発によって膜を横切って輸送される。固体電解質膜を通じて輸送される水は水回収システム内で凝縮され次に水タンク（このシステムとタンクについては図2を参照して以下に詳細に説明する）に送られ、その水はアノード室22中に再循環させることができる。

アノード14で生成したプロトンおよびカソード16で生成した水は、プロトン伝導性固体電解質膜18によって二つの電極間を輸送される。膜18の高いプロトン伝導性を維持することは、有機／空気燃料電池を有效地に作動させるのに重要である。電解質膜の含水量は、液体燃料と水の混合物と直接接触させることによって維持さ

れる。プロトン伝導性固体ポリマー電解質膜の厚みは、寸法を安定にするため0.05~0.5 mmの範囲でなければならない。0.05 mmより薄い膜は、機会強度が劣った膜電極組立て体をもたらすが、一方0.5 mmより厚い膜は、液体燃料によってそのポリマーが膨潤して極端でかつ損傷を与える寸法の変化を起こした過剰の抵抗値を示す。電解質膜のイオン伝導性は、燃料電池が許容可能な内部抵抗を保有するためには  $10 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  より大きくなければならない。上記のように、電解質膜は液体燃料に対する透過性が低くなければならない。ナフィオン膜がプロトン伝導性固体ポリマー電解質膜として有効であることが見出されたが、ナフィオンと特性が類似している、A c i p l e x (商標) (日本のAsahi Glass Co. 社製造)のようなペルフルオロ化スルホン酸ポリマーの膜および米国のDow Chemical Co. 社が製造しているポリマー膜例えばXUS13204.10も利用できる。ポリエチレンとポリプロピレンスルホン酸の膜、ポリスチレンスルホン酸の膜、および他のポリ炭化水素ベーススルホン酸類の膜(例えば米国のRAI Corporation社が製造した膜)も、燃料電池が作動する温度と期間によって、使用することができる。酸当量が異なっているかまたは化学組織が異なっているか(例えば酸性基またはポリマーの骨格が修飾されている)または水含量が異なっているかまたは架橋の種類と程度が異なっている(例えば $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ などの多価カチオンで架橋されている)2種以上のプロトン伝導性カチオン交換ポリマーからなる複合体の膜を用いて、低い燃料透過性を達成することができる。かような複合体の膜を製造して、高いイオン伝導性、液体燃料に対する低い透過性および優れた電気化学的安定性を達成することができる。

以上の説明から理解されるように、電解質としてプロトン導電性の固体高分子膜を用いることにより、自由な可溶性酸または塩基の電解質の必要なく、液体供給直接酸化型有機燃料電池が得られる。唯一の電解質は、プロトン導電性の固体高分子膜である。液体燃料と水の混合物の中には、自由な形態の酸は存在しない。自由な酸が存在しないので、現用技術の酸ベースの有機物/空気燃料電池において起こりがちな電池部品の酸誘発による腐食が回避される。このことは、燃料

電池および連係サブシステムのための材料選択に相当な柔軟性をもたらす。さらに、液体電解質として水酸化カリウムを含む燃料電池と違って、可溶性の炭酸塩が形成されないので、電池性能が低下しない。また、固体電解質膜の使用により、寄生短絡電流が回避される。

次いで、図2を参照して、図1に示した燃料電池と類似の燃料電池複数をスタックにしたものを探用した燃料電池システムを説明する。この燃料電池システムは、燃料電池のスタック25を含んでおり、それぞれが図1を参照して上記で説明した膜/電極アセンブリを有している。酸素または空気が酸化剤供給装置26により供給される。これは、例えば、酸素供給ボンベ、空気送風ファンまたは空気コンプレッサであってもよい。空気と水の混合物、または酸素と水の混合物は、スタック25から出口ポート30を通して抜き取られ、水回収装置27へと運ばれる。水回収装置27は、水から空気または酸素を分離するように作動する。装置27により分離された空気または酸素の一部は、酸化剤供給装置26へと戻されて、スタック25の中へ再び入れられる。供給装置26には、新鮮な空気または酸素が加えられる。装置27により分離された水は、燃料および水注入装置29に供給され、そこには貯蔵タンク33から例えば

メタノールなどの有機燃料も同じく供給されている。注入装置29は、回収装置27からの水をタンク33からの有機燃料と混ぜ合わせて、水の中に燃料が溶解した水/燃料溶液を生ずる。

注入装置29により作られた燃料/水溶液は、循環タンク35の中へと供給される。二酸化炭素を含んだ燃料/水混合物は、ポート23を通してスタック25から抜き取られて、熱交換機37を通って循環タンクの中へと供給される。よって、循環タンク35は、注入装置29からの燃料/水の溶液と熱交換機37からの炭酸ガス含有の燃料/水溶液との両方を受ける。循環タンク35は、燃料/水混合物から二酸化炭素を抜き出して、通気口39を通って二酸化炭素を放出する。その結果残った燃料/水の溶液は、ポンプ20を通ってスタック25の中へと供給される。循環タンク35は、スタック25と熱交換機37の間に位置させて、熱交換機の前で二酸化炭素を取り除いて熱交換機の働きを向上させることもで

きる。

図2に図解された種々の要素部分の作動について、以下にさらに詳しく説明する。循環タンク35は、広い頂部空間を有する塔である。注入装置29から受けた液体の燃料／水混合物は、その塔の天辺の中へ加えられる。中に二酸化炭素を有する燃料／水混合物は、塔の底部分の中へと供給される。燃料／水混合物から開放された二酸化炭素ガスは、その頂部空間の中に蓄積されていき、最終的には排出される。換わって、二酸化炭素を含有する燃料／水混合物は、セルガード（商標）またはゴアテックス（商標）のような微孔材料管の束の中を通すことにより、微孔材料の管の壁を通してガスを放出させながら、液体燃料が管の軸に沿つて流れるようにすることもできる。セルガード[Celgard]（商標）およびゴアテックス[GoreTEx]（商標）は、米国のCelanese Co

r p. およびGore Associationの登録商標である。

燃料／水混合物から二酸化炭素を分離するためには、スタック25のアノードチャンバの中にスタティックな再循環システム（図示せず）を用いて、外部循環タンクを設ける必要をなくすることもできる。そのようなシステムでは、二酸化炭素の泡は、生來の浮力のために、アノードチャンバ内を垂直に上昇しようとする。気泡を取り囲む液体燃料混合物との粘性相互作用により、液体燃料を出口ポート23の方向に上向きに引き連れる。一旦アノードチャンバを外に出ると、液体はガスを開放し、周囲と熱交換をして冷え、電池内の液体よりも濃度が高くなる。そのより濃度の高い液体は、アノードチャンバの底部の中へ入口ポートを通して供給される。ポンプに電気エネルギーを費やす代わりに、スタティックな再循環システムは電池内で発生する熱およびガスをうまく利用するものである。前述のプロセスは、静的な再循環システムの基本原理を形成するものであるが、ここではこれ以上詳細に説明しない。スタティックな再循環システムを使用すると、燃料電池が作動することのできる方向付けを制限することになり、静的な応用にのみ実行可能であるかも知れない。

#### ナフィオン（商標）電解質膜を有する燃料電池のための試験結果

硫酸電解質およびナフィオン（商標）電解質に対するメタノールの電気酸化の

挙動は、電気化学電池（図示していないが、以下に図1.0に示す電着電池に類似したもの）における静電流分極測定法 (galvanostatic polarization measurement) により研究されてきた。電池は、作用電極、白金対向電極および参照電極からなっている。作用電極は、選択した電解質と液体燃料を含有する溶液の内部で分

極している。参照電極に対する作用電極の電位をモニターする。

図3は、ナフィオン（商標）および硫酸の電解質中のメタノール酸化の挙動について、分極曲線、つまり、ミリアンペア每平方センチメートル ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) で表す電流密度に対する分極を示す。ここで、曲線41は、0.5Mの硫酸電解質についての分極を示し、曲線43は、ナフィオン（商標）電解質についての分極を示す。分極は、NHEに対する電位で表してある。ここに、NHEは、基準水素電極を意味する。これらの曲線は、1Mの水中メタノール混合液からなる燃料について60°Cにおける測定データを表している。図3から分かるように、分極損失は、電極がナフィオン（商標）に接触しているときの方が硫酸に接触しているときよりも小さい。よって、メタノールの電気酸化の挙動は、電解質がナフィオン（商標）であるときにより容易であると結論することができる。これらの観察結果は、電気酸化の挙動を妨げる正の電位のとき、電極／硫酸界面で硫酸イオンの強い吸着が起こる、という事実により説明づけられる。このような吸着は、電解質としてナフィオン（商標）を用いたときは、そのようなイオンができないので、発生しない。また、電極／硫酸界面に比べて、電極／ナフィオン（商標）界面において酸素または空気の電気還元の挙動が助長されると信じられている。この後者の効果は、ナフィオン（商標）中への酸素の可溶性が高いため、および強く吸着したアニオンが存在しないためであろうと思われる。したがって、電解質としてプロトン導電性の固体高分子膜を使用すると、両方の電極の反応の挙動にとって有利であり、そして硫酸電解質の欠点を克服できる。

また、硫酸電解質は、80°Cより上の温度で分解する。分解による生成物が個々の電極の性能を減じる。ナフィオン（商標）のよう

な固体高分子電解質の電気化学的安定性および熱的安定性は、硫酸のそれよりも相当に高く、固体高分子電解質は、120℃もの高温で使用可能である。したがって、プロトン導電性の固体高分子膜を使用すると、120℃のような高温で長期間の燃料電池作動が可能となり、さらなる利点がもたらされる。というのは、燃料の電気酸化および酸素の電気還元の挙動が温度が上がると、ずっと容易に起こるからである。

図4は、図2に示した燃料電池の性能を、メタノールと酸素の組合せおよびメタノールと空気の組合せについて65℃で作動させた場合を示す。図4において、燃料電池の電圧が軸32に沿って表され、電流密度が軸34に沿ってmA/cm<sup>2</sup>で表されている。曲線36は、メタノールと酸素の組合せの性能を示し、曲線38は、メタノールと空気の組合せの性能を示す。ここで分かるように、純粋な酸素を使う方が、空気より僅かによい性能を呈する。

図5は、電池の性能に対する燃料濃度の効果を示す。燃料電池の電位が軸40に沿って示され、電流密度が軸42に沿ってmA/cm<sup>2</sup>で示されている。曲線44は、2.0モルのメタノール溶液について華氏150度のときの性能を示す。曲線46は、0.5モルのメタノール混合液について華氏140度のときの性能を示す。曲線48は、4.0Mのメタノール混合液について華氏160度のときの性能を示す。これから分かるように、2.0Mメタノール混合液が最良の総合特性を提供している。また、図5は、燃料電池が合理的に高い電圧を維持しながら、300mA/cm<sup>2</sup>もの高い電流密度を維持できることを示している。特に、2.0モルのメタノール混合液は、ほぼ300mA/cm<sup>2</sup>で0.4ボルトを超える電圧を提供する。図5に示した性能は、以前の有機燃料電池の性能を超

える有意な改善を表している。

燃料電池のアノードおよびカソードの分極作用が、図6に、軸50に沿って電圧をとり、軸52に沿って電流密度をとて、mA/cm<sup>2</sup>で表した電流密度の関数として示されている。曲線54は、2.0モルの混合液について華氏150度のときの分極作用を示す。曲線56は、燃料についての分極作用を示し、曲線58は、酸素についての分極作用を示す。

### 液体供給型燃料電池のためのアノード構造体

液体供給燃料電池のためのアノード構造体は、従来の燃料電池のそれとは全く異なっていなければならない。従来の燃料電池は、ガス、液体および固体の平衡をもたらすことのできるガス拡散型の電極構造体を採用している。しかしながら、液体供給型の燃料電池には、バッテリに類似のアノード構造体が必要である。アノード構造体は、多孔質でなければならず、そして液体燃料を漏らすことができなければならない。加えて、その構造体は、電子をアノード電流コレクタ（カーボンペーパ）へ、そして水素／ヒドロニウムイオンをナフィオン（商標）電解質膜へと、効果的に運ぶために、電子の導電性とイオンの導電性の両方を有していなければならない。さらに、アノード構造体は、アノードにおける好都合なガス放出特性を確保するのに助けとならなければならない。

液体供給型の燃料電池のために必要な電極は、特別仕様で作ることもできるし、または商業的に入手可能な従来のガス拡散電極を適当な添加物で改変することもできる。

### イオノマ添加物での電極の含浸

電極触媒層および炭素繊維製アノード支持体14（図1）は、好ましくは、ナフィオン（商標）のような親水性のプロトン導電高分子添加物で含浸するのがよい。添加物は、プロトンおよび電気酸化反応で作られるヒドロニウムを効果的に運ぶことができるよう、アノードの内部に、部分的に、設けられる。イオノマ添加物は、電極の細孔を液体の燃料／水の溶液により均一に漏らすのを促進することもして、電極触媒のよりよい利用をも実現している。アニオンの吸着が減ることによるメタノールの電気酸化の挙動も、改善される。さらに、イオノマ添加物を使用することにより、アノードのための好都合なガス放出特性を確保することの助けとなる。

アノード添加物を効果的であらせるためには、添加物は、親水性で、プロトン導電性で、電気化学的に安定であるべきであり、液体燃料の酸化の挙動を妨げるべきでない。ナフィオン（商標）は、これらの基準を満足し、好ましいアノード添加物である。ナフィオン（商標）と同じ効果を有すると期待されている他の親

水性、プロトン導電性添加物には、モンモリロナイトクレー、ゼオライト、アルコキシセルロース、シクロデキストリン、およびリン酸水素ジルコニウムがある。

図7は、アノードにナフィオン（商標）のようなイオノマ添加物を含浸させるために係わるステップを示すブロック図である。最初に炭素電極構造体を調製する。大表面積電極触媒とテフロン（商標）バインダの混合物を東レ（商標）炭素繊維ペーパに塗布したものを探用した商業的に入手可能な大表面積炭素の電極構造体を使用してもよい。電極触媒作用の電極もまた、ポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンであるT F E - 3 0 （商標）を使用して大表面積触媒粒子および東レ（商標）ペーパ（両者ともE-T e k, I n c .

から入手可能である）で調製してもよい。これらの構造体は、前出の部分要素の材料で調製することができるが、直接E-T e kから任意の寸法で前もって作られた構造体を入手することもできる。

ステップ302で、0.5～5%のイオノマ添加物を含む溶液（A l d r i c h Chemical Co. またはS o l u t i o n T e c h n o l o g i e s I n c . により供給される溶液のメタノールまたはイソプロパノールによる適度な希釈による）中に電極触媒粒子を5～10分浸すことにより、電極がナフィオン（商標）のようなイオノマ添加物で含浸される。次いで、ステップ304で溶液から電極を取り出し、空気中または減圧中で20～60℃の範囲の温度で乾燥して、ナフィオン（商標）溶液に関連した高級アルコールの残留物を揮発させる。所望の複合物（電極触媒の重量の2～10%の範囲にある）が得られるまで、含浸ステップ302～304を繰り返す。0.1から0.5mg/cm<sup>2</sup>の充填が模範的である。電極複合物の添加物が10%を超過すると、燃料電池の内部抵抗の増加と固体高分子電解質膜の付着性の悪化をもたらす結果となり得る。複合物への添加物が2%より少ないと、改善された電極性能を典型的に得ることができない。

電極触媒粒子から含浸電極を形成するために、電極触媒粒子がイソプロパノールで1%まで希釈したナフィオン（商標）の溶液の中に混合される。次いで、そ

の溶媒を蒸発するに任せて、濃厚な混合液にする。次いで、その濃厚な混合液を、東レ（商標）ペーパの上に塗布し、電極触媒の薄い層を形成する。約200平方メートル毎グラムの大表面積粒子の混合液を東レ（商標）ペーパに塗布したものが模範的である。ここで、注目してほしいが、このようにして形成した電極触媒層は、ナフィオン（商標）のみを有し、テフロン

（商標）は有していない。このようにして調製した電極を、次いで、減圧中で60℃で1時間乾燥して高級アルコールの残留物を除去し、その後で液体燃料電池で使用できるものとなる。

上述した手法に従って、商業的に入手可能な大表面積白金ースズ電極をナフィオン（商標）で含浸した。図8は、図10（下記）の電池と類似のしかし硫酸電解質を含んだ半電池の中で測定して、ナフィオン（商標）含浸電極の性能を、含浸しない電極と比較している。とりわけ、図8は、液体ホルムアルデヒド燃料（1モル）の中で硫酸電解質（0.5モル）を用いたときの分極測定を示す。 $\text{mA}/\text{cm}^2$ で表した電流密度を軸306に沿って示し、ボルトで表した電位を軸308に沿って示す。曲線310は、ナフィオン（商標）を含まない白金ースズ電極についての静電流分極曲線（galvanostatic polarization curve）である。曲線312は、ナフィオン（商標）で含浸していない白金ースズ電極についての静電流分極曲線である。

図8から、ナフィオン（商標）含浸電極を有する方が含浸しない電極を有するものよりもずっと大きな電流密度を得ることができるのが分かる。事実、含浸しない電極のものでは、ホルムアルデヒドの酸化がほんの僅かしか起こらない。ナフィオン（商標）を添加すると、このように劇的な改善をもたらす。加えて、静電流分極曲線にヒステリシスがないことは、これらのコーティングが安定であることを意味している。

以上これまで説明してきたものは、イオノマ添加物で含浸した液体供給燃料電池の改良アノードである。アノードにイオノマ添加物を含ませて製造する方法についても、説明した。発明の詳細な説明の残りの部分では、電極を製造するためを使用する電着浴中の添加

物として、および燃料中の直接添加物としてペルフルオロオクタンスルホン酸を使用することについて、説明を行う。

#### ペルフルオロオクタンスルホン酸添加物を使用した電極の電着

図9～11を参照して、有機燃料電池に使用するための電極を製造する方法について、以下に詳細に説明する。この方法は、上述の液体有機燃料電池に使用するためのカソードを製造するのに採用して非常に有利である。しかしながら、図9～11の方法により調製された電極は、種々の有機燃料電池に今までのものの代替として使用することもできる。

まず、図9を参照して、アノードを製造する方法の諸ステップを説明する。最初に、ステップ200において、繊維ベースのカーボンペーパに大表面積カーボン粒子とテフロン（商標）バインダの混合物を塗布することにより炭素電極構造体を調製する。好ましくは、炭素粒子は、200平方メートル毎グラム（m<sup>2</sup>/g）の表面積を有する。適切な炭素粒子の基板、Vulcan XC-72と称するもの、がE-Tek Inc. から入手可能である。重量で15%の割合になるようにテフロン（商標）バインダを添加するのが好ましい。繊維ベースのカーボンペーパは、好ましくは東レ（商標）ペーパであり、同様にE-Tek Incorporatedから入手可能である。炭素構造体は、前記の部分要素材料から調製してもよい。あるいはその代わりに、直接E-Tek Inc. から市販の予め作られた構造体が2インチ×2インチの正方形で入手可能である。

ステップ202において、硫酸の中にヘキサクロロ白金酸(IV)とカリウムペンタクロロアコルテニウム(III)を溶解して電着

浴が調製される。好ましくは、結果として得られる金属イオン濃度は、0.01～0.05Mの範囲内がよい。また、好ましくは、硫酸は、1Mの濃度がよい。以上の複合物は、炭素電極構造体上に白金ールテニウムの電着するために採用されている。代わりに別の溶液を採用してもよい。例えば、白金ースズ電着を得るのに、硫酸中に塩化第二スズ組成物を溶解する。

主として溶液の加水分解を防ぐために、硫酸の中に金属イオンの塩を溶解する。ルテニウムを電着するために、上記で得た溶液は、より高い酸化状態の形成を

避けるために脱氣するのが好ましい。ステップ204において、高純度のペルフルオロオクタンスルホン酸（C-8酸）が浴に加えられる。C-8酸は、好ましくは、0.1～1.0グラム毎リットルの範囲の濃度まで加えるのがよい。C-8酸は、炭素粒子を完全に濡らすのを容易にするために用意される。C-8酸は、電気的に不活性で、構造体の内部の金属部分に特に吸着することはない。したがって、C-8酸は、続く電着プロセスにとって無害である。C-8酸の添加が高度に有益であることが分かった。そして、おそらく、電極にうまく電着させるためには必要なことである。

ステップ206では、ステップ200でできた炭素電極構造体を、ステップ204でできた電着浴の中に配置する。白金電極もその浴の中に配置する。他の金属イオンの電着のために、代替のアノード材料を採用してもよい。

次いで、ステップ208で、炭素電極構造体と白金アノードの間に電圧を印加する。電圧は、白金一ルテニウムの電着が炭素電極上に約 $5\text{ mg/cm}^2$ の装荷量になるまで約5から10分間掛ける。好ましくは、硫酸水銀の基準電極に対してもおおよそ-0.8Vの電

圧を掛ける。

炭素電極の上に所望の量の金属が電着された後、ステップ210で電極を取り出し、脱イオン水で洗浄する。好ましくは、電極は、循環する脱イオン水中で少なくとも3回、各回15分間、洗浄するのがよい。洗浄のステップは、主として、炭素電極の表面から吸収されている塩化物および硫酸イオンを除去するために設けられている。この洗浄ステップは、非常に望ましく、そして有機燃料電池に使用する効果的な電極を作り出すためにはおそらく必要不可欠であることが分かった。ステップ206の製造方法で得られた電極は、かなりの量の微細構造を持った非常に均一な「綿玉」形の粒子を有していることが分かった。平均粒径は、0.1ミクロンのオーダにあることが分かった。

図9の方法を実行するのに使用する電着装置のセットアップを図10に示す。具体的にいうと、図10は、単一の炭素構造体電極214、一対の白金対向電極（つまり、アノード）216および参照電極218を含んでなる三電極型の電池

212を示す。電極は、全て、上述の金属／C-8酸溶液で形成された浴220の中に配置されている。電気接片222および224が浴220の上方で電池212の内部側面に配置されている。磁気スター226が浴220の内部に配置されていて、浴のかきまぜと循環を容易にしている。循環水ジャケット228が、電池内の温度を調整するのに使用するために電池212の周りに設けられている。白金アノードは、ファインガラスのフリット230の中に配置されており、ガラスフリットは、アノードの酸化生成物がカソードの中へと拡散していかないように、アノードをカソードから絶縁するために設けられている。

参照電極214は、水銀／硫酸第一水銀の参照電極である。参照

電極は、炭素電極構造体214の電位を監視し制御するするために設けられている。好ましくは、静電位的(potentiostatic)および静電流的(galvanostatic)の両方の制御方法が採用される。合金電着の組成物は、上記に要約したが、浴の組成を選択することにより、そして電極電着を金属電着のための限界電流密度より十分上の電流密度で実行することによって制御される。適正な浴組成を選択するときには、組成物内の金属の電気化学的当量について正規化することが重要である。

作動中は、アノードからカソードへと通過する電荷の量が検出され、電着された材料の分量を監視するのに用いられる。この点において、全電荷の各測定値から水素放出反応に使われた電荷の量を差し引かなければならない。丁度よい電着は、作動条件および触媒の所望装荷量によるが、典型的には、5から10分の期間内に生ずる。

電極の電位を監視し制御するのに使用する監視装置は、そのような装置の作用および作動が当業者によく知られているので、図10には示されていない。

図11は、図7の電着用電池内で図9の方法を使用して電着した模範的な電極の性能を示す。図11において、NHEに対する電位をボルト単位で軸240に沿って取り、電流密度をmA/cm<sup>2</sup>の単位で軸242に沿って取ってある。曲線246は、前記に従って5mg/cm<sup>2</sup>の装荷量にするための炭素で支持した白金一ルテニウム合金電極について、静電流分極曲線を示す。曲線246は、

1 mg/cm<sup>2</sup>の装荷量を有する電極についての静電流分極を示す。いずれの場合も、電極は、半電池内の硫酸電解質の内部において採用された。その燃料電池は、1モルのメタノールと0.5モルの硫酸からなる有機燃料を含んでいて、60°Cで作動させた。装荷量が

5 mg/cm<sup>2</sup>のとき、電極は、NHEに対して0.45ボルトで100mA/cm<sup>2</sup>の連続した電流密度を維持している。

図11に示した結果は、図9の方法に従って製造した電極を使用して達成されるであろう性能の模範例である。電着条件および合金組成の適正な最適化により、さらなる性能向上が達成されるであろう。よって、上述した特定の条件や濃度は、必ずしも最適であるものではなく、電極を製造するための現在分かっているベストモードを表しているに過ぎない。

#### 燃料添加剤としてのペルフルオロオクタンスルfony酸(C-8酸)

電着浴中における添加剤としてのC-8酸の使用は以上に述べた。C-8酸は、硫酸電解質を用いた液体供給型燃料電池の燃料中における添加剤として加えることが有利であることも確定された。特に、分子式C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Hを有し、0.01~0.1Mの濃度の直鎖C-8酸は、液体供給型燃料電池中で優れた潤滑剤であることが見いだされた。

図12は、添加剤としてのC-8酸の使用を、この添加剤が欠如した燃料電池と比較した実験結果を示す。特に、図12は、硫酸電解質中でテフロン(商標)被覆された大表面積の炭素に担持された白金と白金合金の電極を用いた半電池の実験結果を示す。この結果は、図10に示した電池と同様な半電池を用いて得られた。図12は、鉛直軸400に沿ったNHEに対する電位と、水平軸402に沿ったmA/cm<sup>2</sup>での電流密度を示す。4つの曲線は、添加剤なし(曲線404)と、0.0001Mの添加剤(曲線406)と、0.0001Mの添加剤(曲線408)と、0.01Mの添加剤(曲線412)を含む燃料についての分極を示すものである。

図12からわかるように、C-8添加剤の添加は、分極をどちらかというと相

当に減少させる。図示されてはいないが、全く硫酸なしで0.1Mの純粋なC-8酸溶液を用いて、メタノールの酸化も調査された。分極曲線（図示省略）は、ペルフルオロオクタンスルфонイオンの存在により反応速度論が影響されないことを示している。

したがって図12は、商業的に入手可能なテフロン（商標）被覆された燃料電池電極を採用する場合には、少なくとも電解質として硫酸を採用した燃料電池にとっては、0.001Mまたはそれ以上の濃度範囲のC-8酸を添加剤として使用することが、液体燃料溶液に対し有用であることを実証している。

残りの図に関して、液体供給型燃料電池に使用する3つの新しい燃料が述べられている。その燃料は、ジメトキシメタン、トリメトキシメタン及びトリオキサンである。

#### 液体供給型燃料電池のための燃料としてのジメトキシメタン

図13～15は、有機直接液体供給型燃料電池への燃料としてジメトキシメタン（DMM）を使用してなされた実験の結果を示す。使用に際しては、DMMは約0.1～2Mの範囲の濃度にまで水が混ぜられて燃料電池に供給された。他の濃度もまた有効であろう。燃料電池は通常の設計のものでもよいし、上述した1つまたはそれ以上の改良を含んでいてもよい。燃料電池の中で、DMMは電池のアノードで電気酸化される。DMMの電気酸化は、一連の解離ステップとそれに続く二酸化炭素及び水を生成する表面反応を含んでいる。この電気化学反応は次式で与えられる。



DMMの電気酸化をテストする実験は、図10に示す温度制御を備えた電池と同様の半電池で、Pt-SnまたはPt-Ruの電気触媒電極と共に0.5Mの硫酸電解質を用いてなされた。図13に示す静電流分極曲線は、いくつかの異なる燃料濃度での白金-スズ電極についてのDMMの電気酸化特性を示す。この白金-スズ電極は、マサチューセッツ州、Framingham所在のEtec, Inc. から得られるVulcan XC-72上に担持された0.5mg/c

$\text{m}^2$  の全金属からなるガス拡散タイプのものである。図 1.3 では、電流密度は軸 500 に沿って示され、(NHEに対する電位で見た) 分極は軸 502 に沿って与えられている。曲線 504、506、508 及び 510 は、それぞれ 0.1M、0.5M、1M 及び 2M なる濃度の DMM についての分極を示している。図 1.3 は、濃度が増大すれば DMM の酸化の挙動を改善することを示している。図 1.3 の曲線は、0.1M の C-8 酸と共に電解質として 0.5M の硫酸を採用した半電池で測定された。この測定は室温でなされた。

DMM はメタノールよりもかなり負の電位で酸化されうることが見いだされた。また、温度が酸化の速度にかなり影響を与えることも見いだされた。しかしながら、DMM は 41°C という低い沸点を有している。したがって、DMM をこの沸点よりも高い温度で液体供給型燃料電池に使用しようとする試みには困難が生じる。

図 1.4 は、2 つの異なる温度における 2 つの異なる濃度についての分極を示す。電流密度は軸 512 に沿って与えられ、(NHEに対する電位で見た) 分極は軸 514 に沿って与えられる。曲線 51

6 は、室温における 1M の濃度の DMM についての分極を示す。曲線 518 は、55°C における 2M の濃度の DMM についての分極を示す。見ればわかるように、より高い温度でより高い濃度を使用すれば、改善された分極が達成される。また、図 1.3 の曲線 510 と図 1.4 の曲線 518 との比較は、同じ濃度レベルについて温度の増大が改善された分極を生じることを示す。したがって、温度の増大は改善された電気酸化の挙動という結果を生じることが確信される。

図 1.3 及び 1.4 に示された半電池の実験に加えて、燃料電池の実験も、燃料電池における DMM の有効性を検証するためになされた。燃料電池における DMM の直接酸化は、図 1 及び 2 で上述したような液体供給型燃料電池で行われた。したがって、この燃料電池は、電解質としてプロトン導電性の固体高分子膜（ナフィオン（商標）117）を採用した。この膜電極センサリは、酸素を減少させるために、担持されていない白金一ルテニウムの触媒層 ( $4 \text{ mg/cm}^2$ ) からなる燃料酸化電極と、ガス拡散タイプの担持されていない白金電極から構成さ

れている。この燃料電池は、燃料酸化側にはDMMの1Mの溶液を、カソード側には20psiの酸素を使用した。

DMMの酸化生成物の分析は、メタノールだけを示している。メタノールは、DMMが二酸化炭素及び水になる酸化におけるあり得る中間生成物とみなされる。しかしながら、燃料電池システムはメタノールと両立可能であり、メタノールも最終的には二酸化炭素及び水に酸化されるから、中間生成物としてのメタノールの存在は関心事ではない。

燃料としてDMMを使用する液体供給型直接酸化燃料電池の電流-電圧特性は、図15に示されている。この燃料電池は37°Cで作

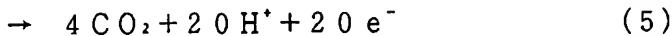
動された。図15において、mA/cm<sup>2</sup>での電流密度は軸520に沿って与えられている。ボルトでの電池電圧は軸522に沿って与えられている。曲線524は、上述した1MのDMM溶液について、電池電圧を電流密度の関数として示している。図15からわかるように、DMMでの電池電圧は50mA/cm<sup>2</sup>で0.25Vに到達し、これはメタノールで達成された（図示省略）のと同程度の高さである。より高い温度で、またPt-Sn触媒を使用して作動させることにより、更によい性能が達成されるだろう。DMMの低い沸点は、ガス供給タイプの作動に対する候補にもなる。

したがって、半電池及び全電池の測定から、DMMは非常に高い速度で酸化されることが可能であることが見いだされた。したがって、DMMは直接酸化型燃料電池での使用に優れた燃料であるが確信される。また、DMMは無毒性であり、低蒸気圧の液体であり、容易な取扱いを許容する。これに加えてDMMは、通常の技法により天然ガス（メタン）から合成できる。

#### 液体供給型燃料電池のための燃料としてのトリメトキシメタン

図16～18は、有機直接液体供給型燃料電池への燃料としてトリメトキシメタン（TMM）を使用してなされた実験の結果を示す。DMMに関して上述したように、使用に際しては、TMMは約0.1～2Mの範囲の濃度にまで水が混ぜられて燃料電池に供給された。他の濃度もまた有効であろう。燃料電池は通常の設計のものでもよいし、上述した1つまたはそれ以上の改良を含んでいてもよい

。燃料電池の中で、TMMは電池のアノードで電気酸化される。TMMの電気化学的酸化は、次の作用により示される。



TMMの電気酸化を検証する実験は、図10に示す温度制御を備えた電池と同様の半電池で、0.01MのC-8酸を含む0.5Mの硫酸電解質と共にPt-Sn電極を使用してなされた。これらの半電池の実験結果は、図16及び17に示されている。

図16は、上述したPt-Sn電極でのいくつかの異なる濃度のTMMについての静電流分極曲線を与えるものである。このPt-Sn電極はガス拡散タイプのものであり、マサチューセッツ州、Framingham所在のEtec, Inc. から得られるVulcan XC-72上に担持された0.5mg/cm<sup>2</sup>の全金属からなるものである。図16では、mA/cm<sup>2</sup>での電流密度が軸600に沿って与えられ、(NHEに対する電位で見た) 分極は軸602に沿って与えられている。曲線604、606、608及び610は、それぞれ0.1M、0.5M、1M及び2Mなる濃度のTMMについての分極を示している。図16は、より高い濃度レベルにおいて改善された分極が達成されることを示している。図16に示された全ての測定結果は室温で得られた。

TMMはメタノールよりもかなり負の電位で酸化されうることが見いだされた。また、温度がTMMの酸化速度に影響を及ぼすことも見いだされた。図17は、2つの異なる濃度で2つの異なる温度での分極を示す。図17では、mA/cm<sup>2</sup>での電流密度が軸612に沿って与えられ、(NHEに対する電位で見た) 分極は軸614に沿って与えられる。曲線616は室温における1MのTMM濃度についての分極を示し、一方、曲線618は55°Cにおける2Mの

濃度のTMMについての分極を示す。図17の曲線は、0.01MのC-8酸を含む0.5Mの硫酸電解質中でPt-Sn電極を使用して得られた。見ればわかるように、より高い温度でより高い濃度を使用すれば、改善された分極が達成さ

れる。図17の曲線618と図1-6の曲線610との比較は、同じ濃度レベルについて温度の増大が改善された分極を生じることを示す。図示されてはいないが、60°Cという温度では、TMMの酸化の速度は25°Cのときの2倍であることが見いだされた。

図16及び17に示された半電池の実験に加えて、全燃料電池の実験も、燃料電池におけるTMMの有効性を検証するためになされた。燃料電池におけるTMMの直接酸化は、図1及び2で上述したタイプの液体供給型燃料電池で行われた。したがって、この燃料電池は、電解質としてプロトン導電性の固体高分子膜（ナフィオン（商標）117）を使用した。この燃料電池の膜電極アセンブリは、酸素を減少させるために、担持されていない白金一ルテニウムの触媒層（4mg/cm<sup>2</sup>）と、ガス拡散タイプの担持されていない白金電極を含んでいる。この燃料電池は、燃料酸化側にはTMMの2Mの溶液を、カソード側には20psの酸素を使用した。

DMMに関するのと同様、TMMの酸化生成物の分析はメタノールだけを示しており、メタノールはTMMが二酸化炭素及び水になる酸化におけるあり得る中間生成物とみなされる。メタノールは最終的には二酸化炭素及び水に酸化されるから、メタノールと両立可能である燃料電池にとっては、中間生成物としてのメタノールの存在は関心事ではない。

上述した液体供給型直接酸化燃料電池の電流-電圧特性は、TMMとメタノールの両方について、図18に示されている。mA/cm<sup>2</sup>

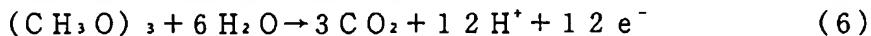
m<sup>2</sup>での電流密度は軸620に沿って与えられ、電池電圧は軸622に沿って与えられている。曲線624は、1Mの濃度のTMMについて、電池電圧を電流密度の関数として示している。曲線626は、1Mの濃度のメタノールについての同じものを示している。図18に示された測定は、65°Cで得られた。図示されてはいないが、90°Cで、TMMでは電池電圧は300mA/cm<sup>2</sup>で0.52Vに達し、これはメタノールで得られるよりも高い値である。

したがって、半電池及び全電池の測定から、DMMと同様、TMMは非常に高い速度で酸化されることが可能であることが見いだされた。またDMMと同様、

TMMは無毒性であり、低蒸気圧の液体であり、容易な取扱いを許容し、また通常の方法により天然ガス（メタン）から合成できる。

#### 液体供給型燃料電池のための燃料としてのトリオキサン

図19～21は、有機直接液体供給型燃料電池への燃料としてトリオキサンを使用してなされた実験の結果を示す。DMM及びTMMに関して上述したように、使用に際しては、トリオキサンは約0.1～2Mの範囲の濃度にまで水が混ぜられて燃料電池に供給された。他の濃度もまた有効であろう。燃料電池は通常の設計のものでもよいし、上述した1つまたはそれ以上の改良を含んでいてもよい。燃料電池の中で、トリオキサンは電池のアノードで電気酸化される。トリオキサンの電気化学的酸化は、次の作用により示される。



トリオキサンの電気酸化を検証する実験は、図10に示す温度制

御を備えた電池と同様の半電池で、0.01MのC-8酸を含む0.5M～2.0Mの硫酸電解質と共にPt-Sn電極を使用してなされた。これらの半電池の実験結果は、図19及び20に示されている。

図19は、上述したPt-Sn電極でのいくつかの異なる濃度のトリオキサンについての静電流分極曲線を与えるものである。このPt-Sn電極はガス拡散タイプのものであり、マサチューセッツ州、Framingham所在のEtec, Inc. から得られるVulcan XC-72上に担持された0.5mg/cm<sup>2</sup>の全貴金属からなるものである。図19では、mA/cm<sup>2</sup>での電流密度が軸700に沿って与えられ、(NHEに対する電位で見た) 分極は軸702に沿って与えられている。曲線704、706、708及び710は、それぞれ0.1M、0.5M、1M及び2Mなる濃度のトリオキサンについての分極を示している。図19は、より高い濃度レベルにおいて改善された分極が達成されることを示している。図19に示された全ての測定結果は55°Cで得られた。

したがって、トリオキサンについては、増大する燃料濃度は酸化速度の増大という結果を生じる。また図19からわかるように、100mA/cm<sup>2</sup>に達する電流密度がNHEに対して0.4Vという電位において得られる。この性能はホ

ルムアルデヒドで達成される性能に匹敵する。図示されてはいないが、サイクリックボルタンメトリーの研究は、トリオキサンの酸化のメカニズムが電気酸化の前におけるホルムアルデヒドへの分解を含まないことを確定した。

また、電解質の酸濃度の増大も電気酸化速度の増大という結果を生じるということも見いだされた。図20は、4つの異なる電解質濃度及び2つの異なる温度における分極を示す。図20では、mA

/cm<sup>2</sup>での電流密度が軸712に沿って与えられ、(NHEに対する電位での)分極は軸714に沿って与えられている。曲線716は、室温における0.5Mの電解質濃度についての分極を示している。曲線720は、65°Cにおける1Mの電解質濃度についての分極を示している。最後に、曲線722は、65°Cにおける2Mの電解質濃度についての分極を示している。曲線716～722の全部について、トリオキサンの濃度は2Mであった。

図20の曲線は、0.01MのC-8酸を含む硫酸電解質中でPt-Sn電極を使用して得られた。見ればわかるように、より高い温度でより高い濃度を使用すれば、改善された分極が達成される。したがって、ナフィオン(商標)は10Mの硫酸と同等の酸性度を示すので、電解質としてナフィオン(商標)を用いれば非常に高い電気酸化速度が期待できるということが予想された。

図19及び20に示された半電池の実験に加えて、全燃料電池の実験も、燃料電池におけるトリオキサンの有効性を検証するためになされた。燃料電池におけるトリオキサンの直接酸化は、図1及び2で上述したタイプの液体供給型燃料電池で行われた。したがって、この燃料電池は、電解質としてプロトン導電性の固体高分子膜(ナフィオン(商標)117)を使用した。この燃料電池は、燃料酸化側にはトリオキサンの1Mの溶液を、カソード側には20psiの酸素を使用した。

DMM及びTMMに関するのと同様、トリオキサンの酸化生成物の分析はメタノールだけを示しており、メタノールはTMMが二酸化炭素及び水になる酸化におけるあり得る中間生成物とみなされる。メタノールは最終的には二酸化炭素及び水に酸化されるから、メタノールと両立可能である燃料電池にとっては、中間

### 生成物としての

メタノールの存在は関心事ではない。

上述した液体供給型直接酸化燃料電池の電流-電圧特性は、トリオキサンについて、図21に示されている。 $\text{mA}/\text{cm}^2$ での電流密度は軸724に沿って与えられ、電池電圧は軸726に沿って与えられている。曲線728は、1Mの濃度のトリオキサンについて、電池電圧を電流密度の関数として示している。図21に示された測定は、60°Cで得られた。図21に示された性能は、Pt-Ru電極よりはむしろ白金-スズ電極を使用することによりかなり改善されるであろう。

トリオキサン/酸素燃料電池における移動の測定(measurement of crossover)（図示省略）は、移動速度(rate of crossover)がメタノール燃料電池におけるものよりも少なくとも5倍低いことを示唆する。上述のように移動は燃料電池の効率及び性能に影響を与えるので、減少された移動速度はきわめて好ましい。

したがって、半電池及び全電池の測定から、DMM及びTMMと同様、トリオキサンは非常に高い速度で酸化されることが可能であることが見いだされた。

### 結論

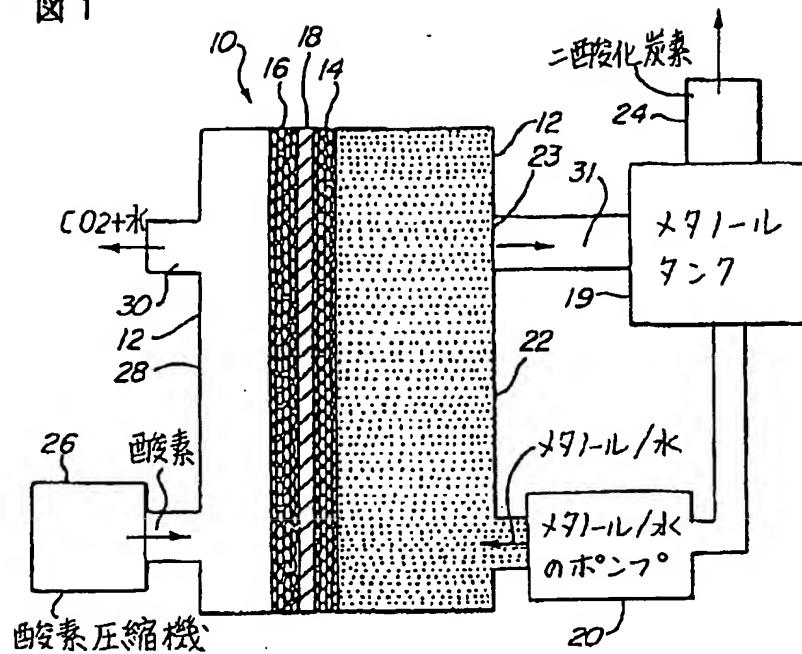
改良された電解質及び電極構造、電極を組み立てるための改良された方法、燃料性能を改良するための添加剤並びに3つの新しい燃料のセットを含む、液体供給型燃料電池に対する種々の改良が説明された。この種々の改良は別々に実施してもよいし、また大部分は、更に高い性能を達成するために組み合わされてもよい。しかしながら、上述した燃料への添加剤としてC-8酸を使用することは、硫酸のような酸電解質を採用した燃料電池についてのみ有効であると

期待され、プロトン交換膜で構成された燃料電池を用いて採用されれば有効でないかもしれない、ということに留意すべきである。

ここに開示された方法、実施例及び実験結果は、本発明の単なる図示及び説明であり、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

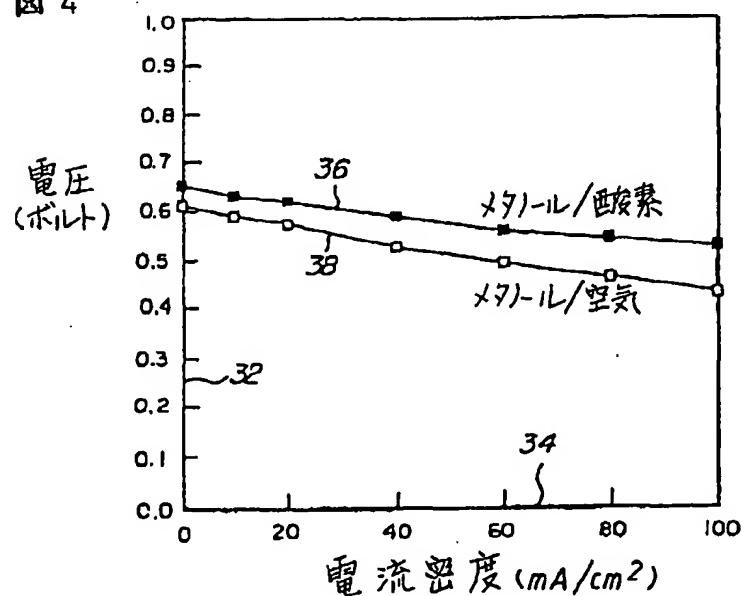
【図1】

図1



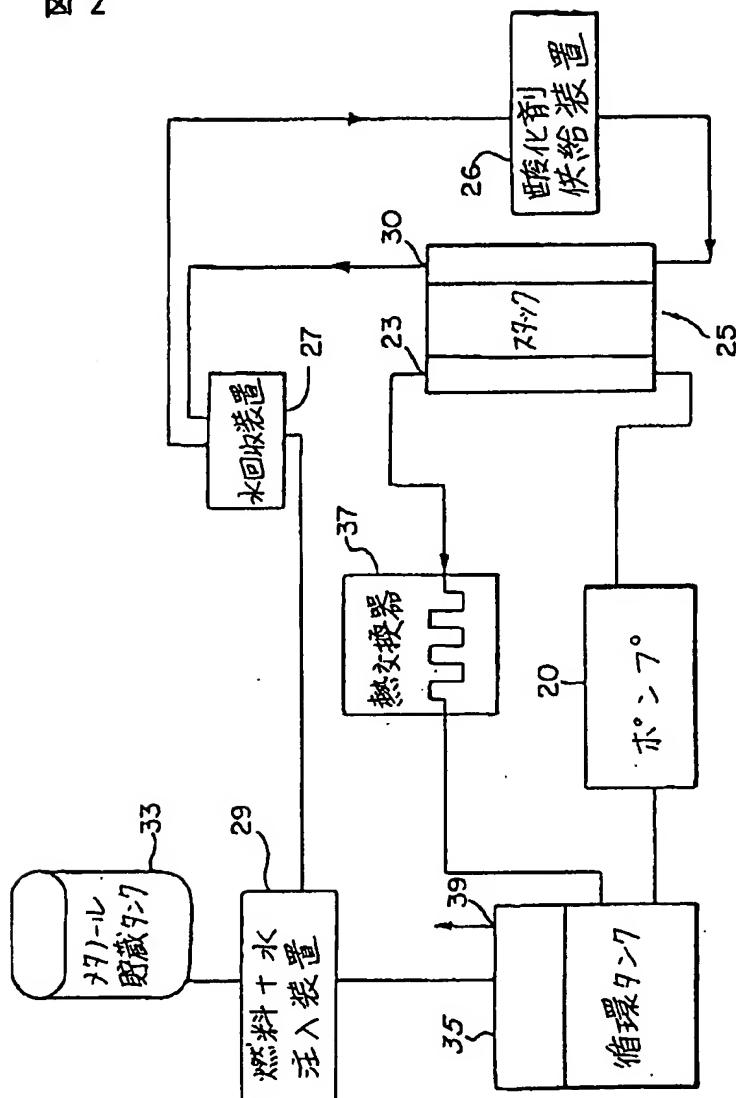
【図4】

図4



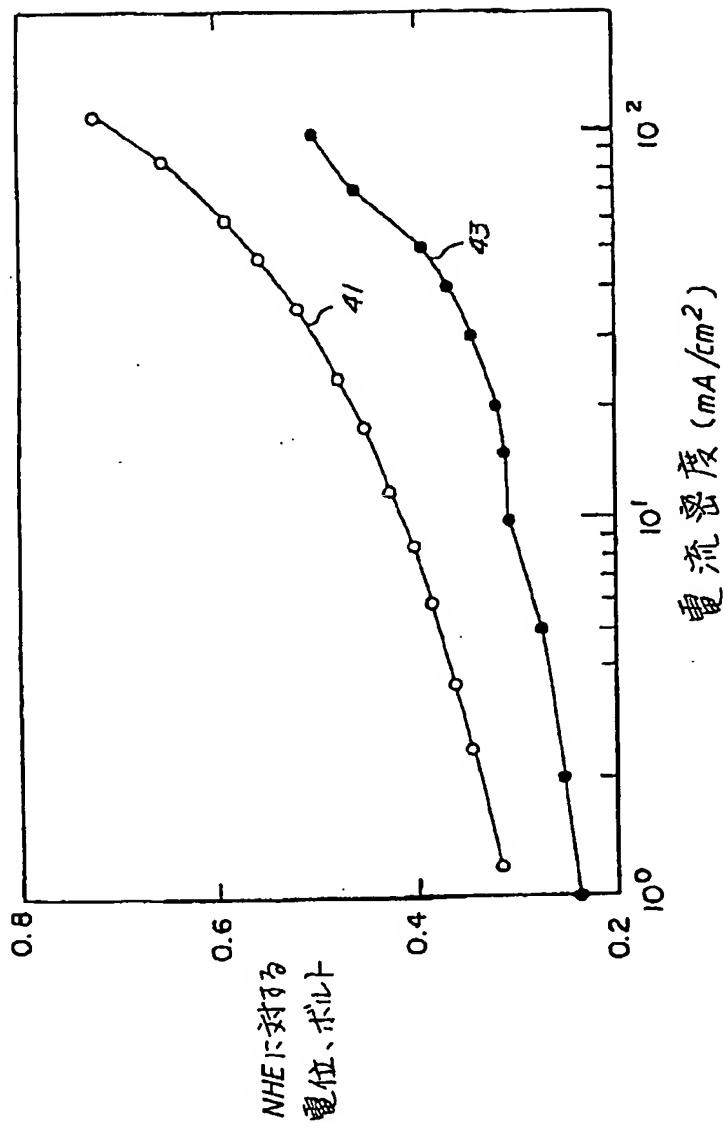
【図2】

図2



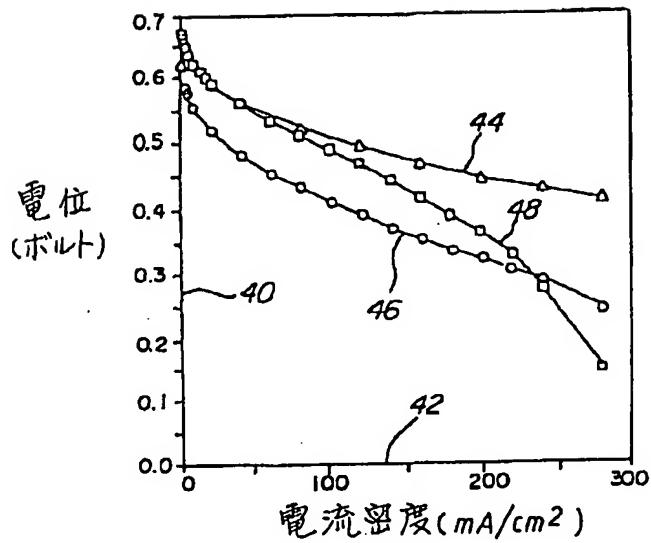
【図3】

図3



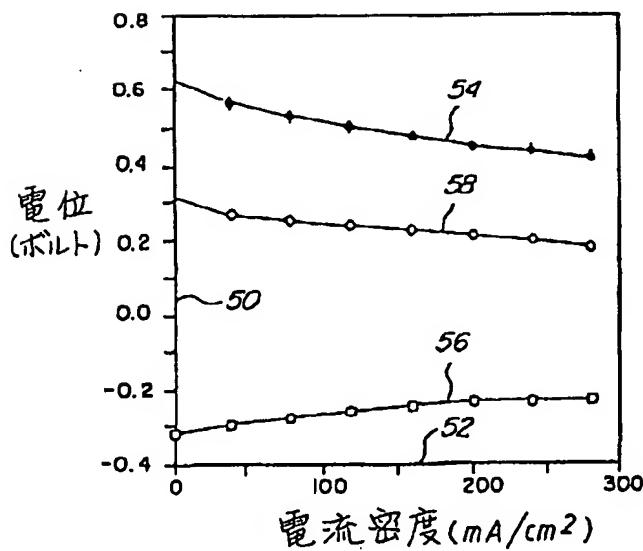
【図5】

図5



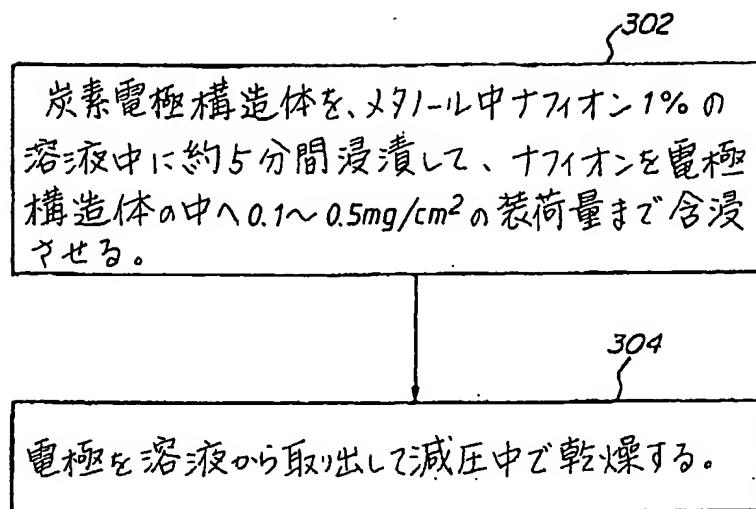
【図6】

図6



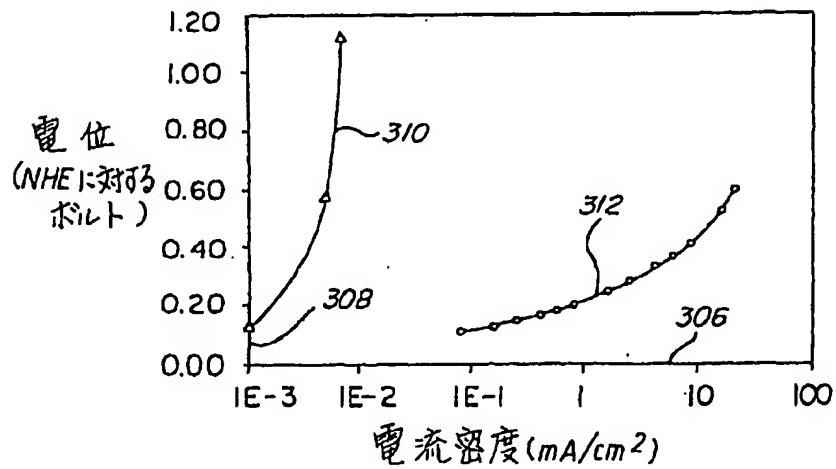
【図7】

図7



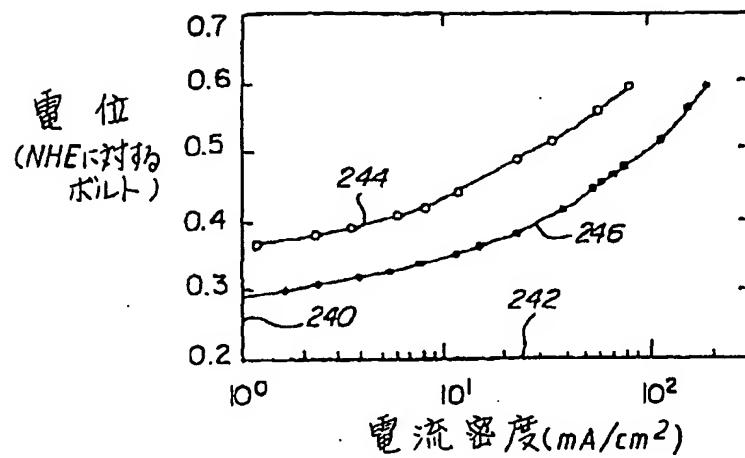
【図8】

図8



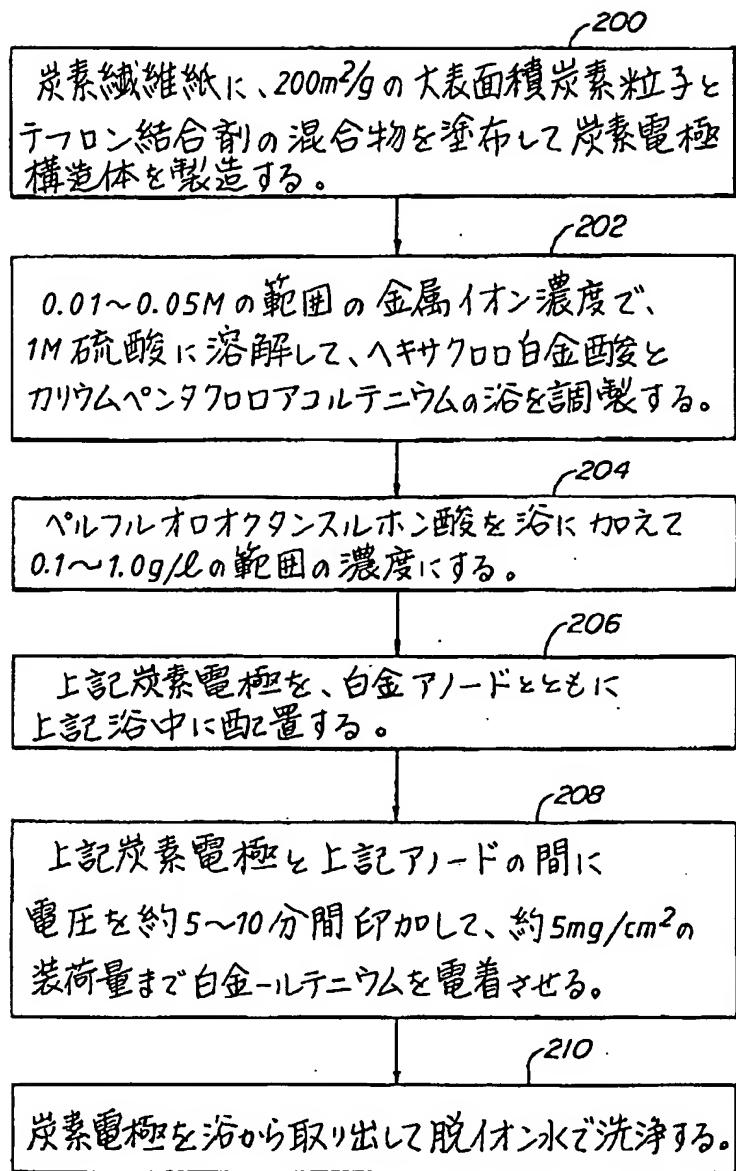
【図11】

図11



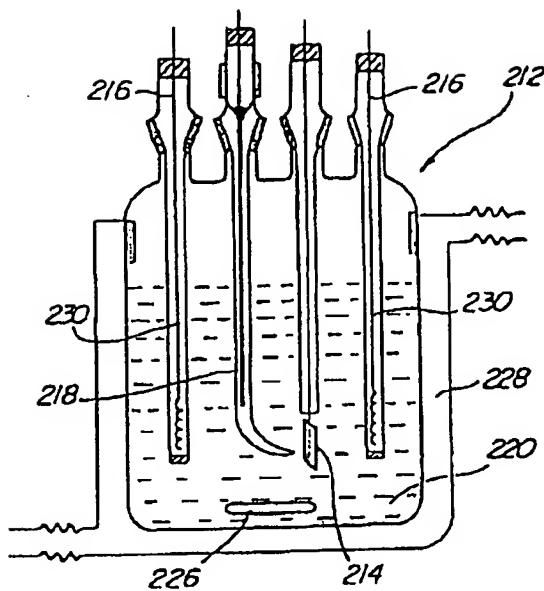
【図9】

図9



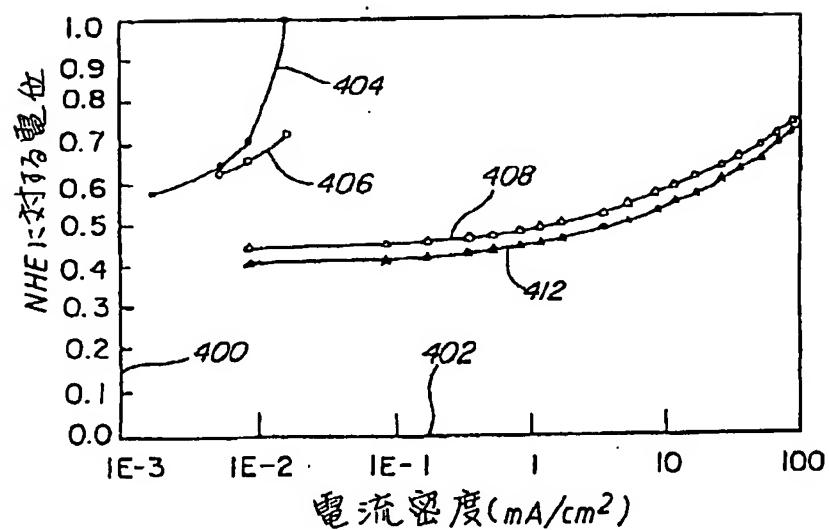
【図10】

図10



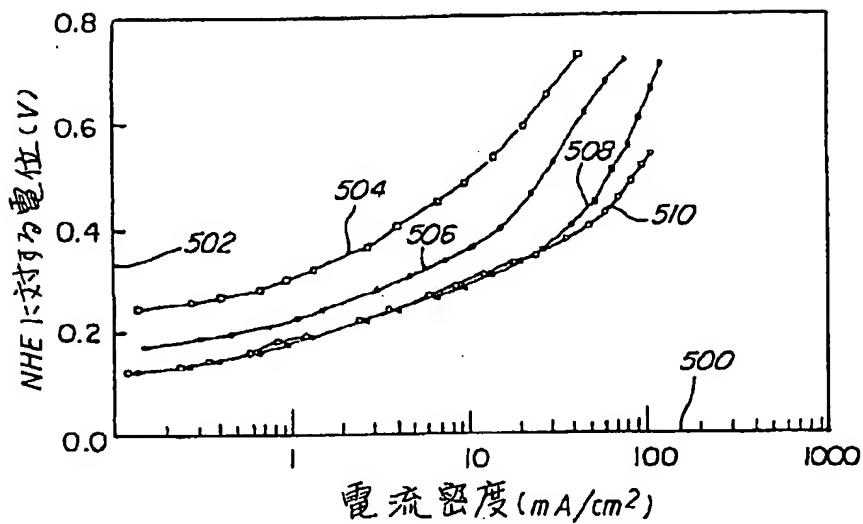
【図12】

図12



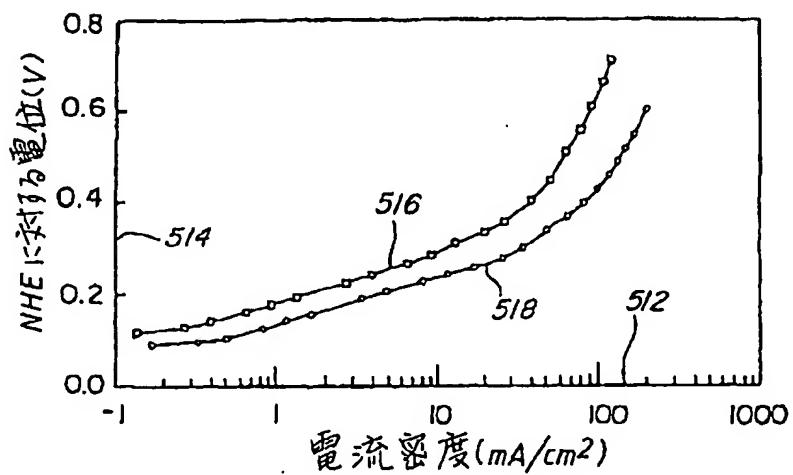
【図13】

図13



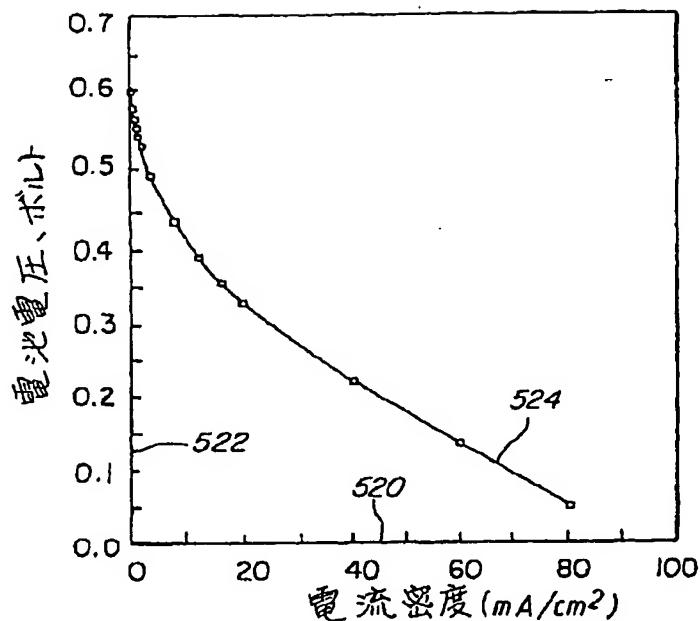
【図14】

図14



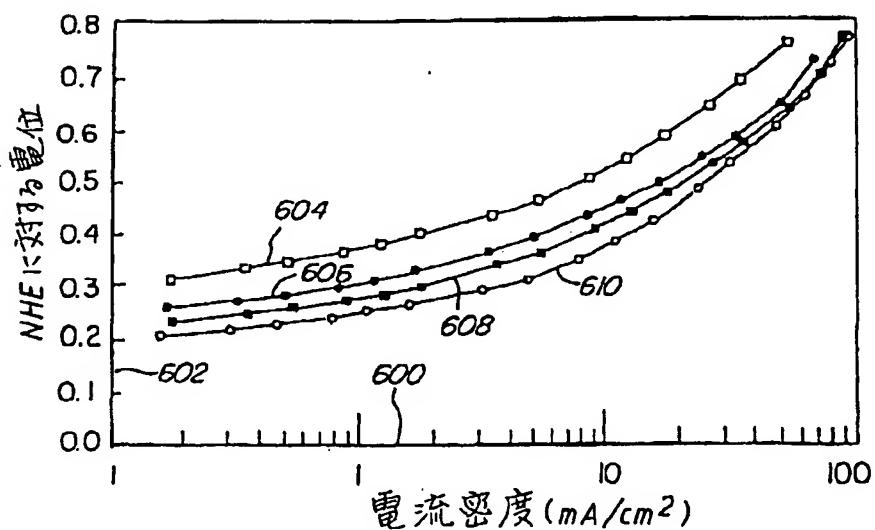
【図15】

図15



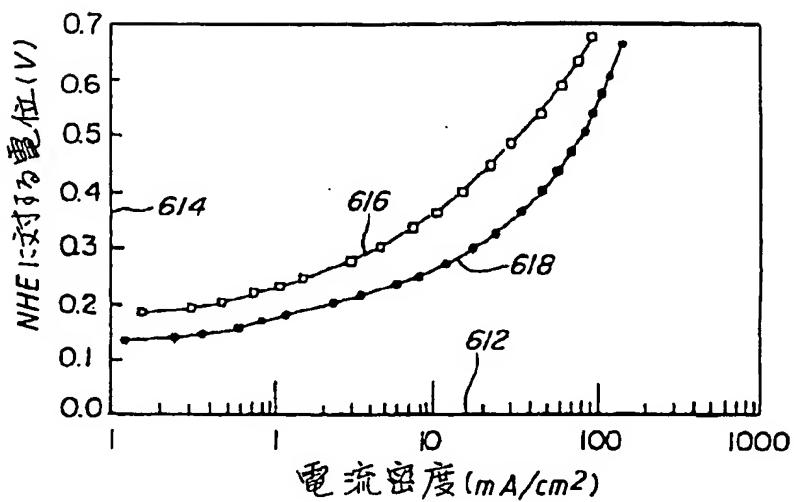
【図16】

図16



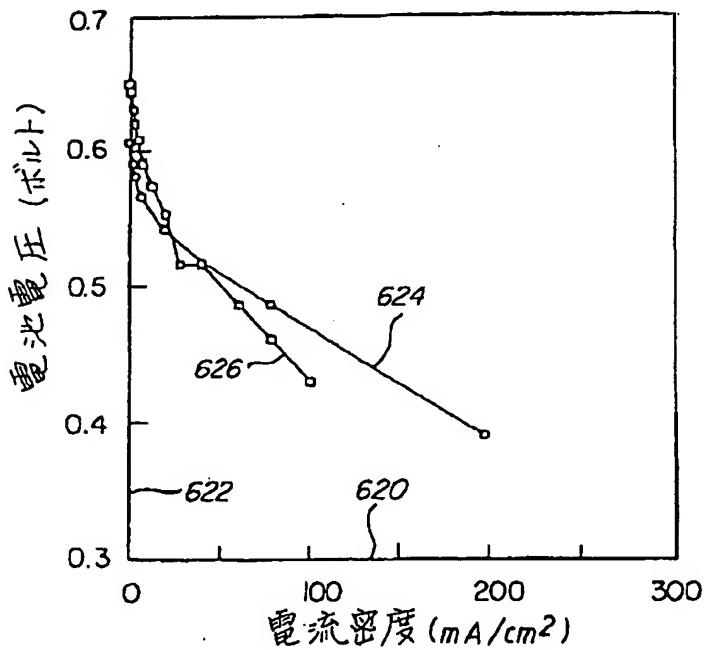
【図17】

図17



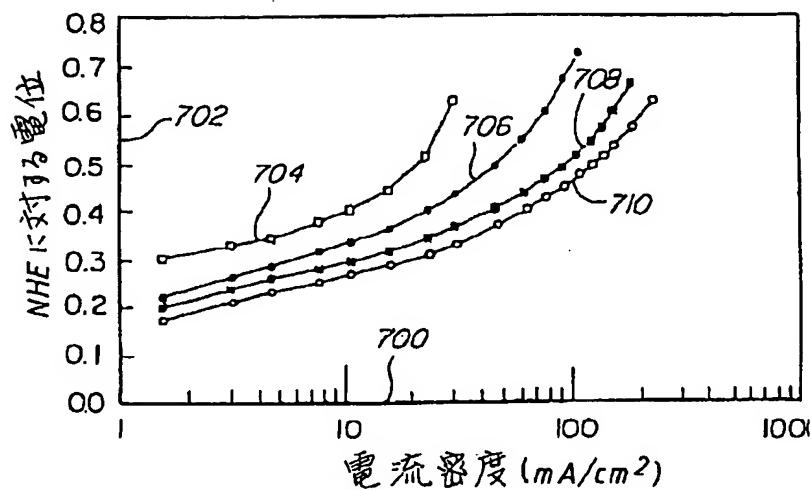
【図18】

図18



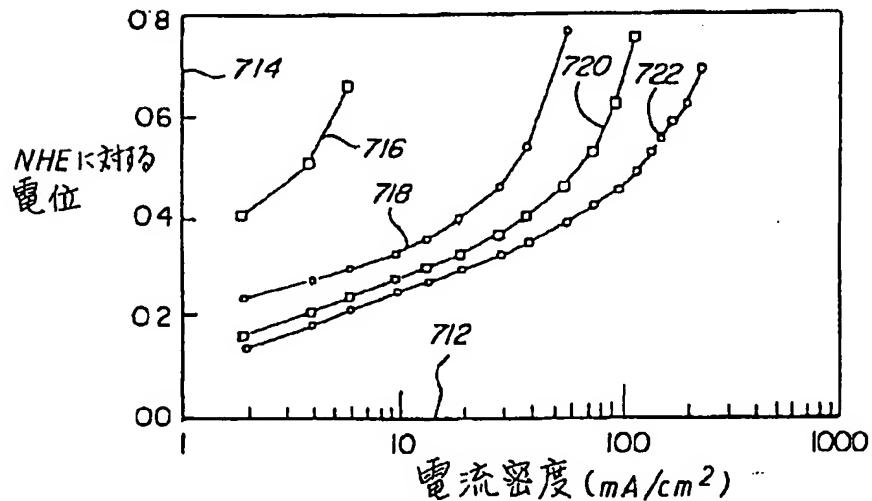
【図19】

図19



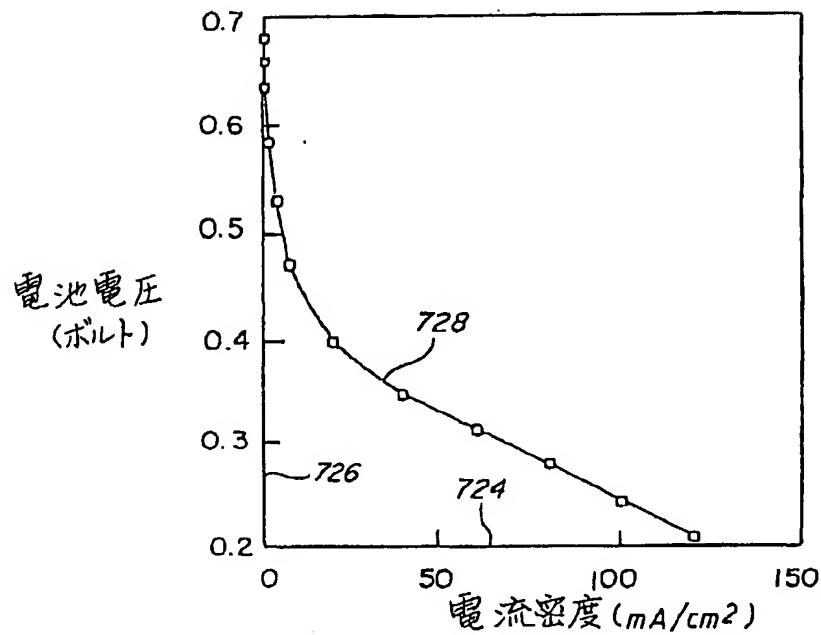
【図20】

図20



[図2-1]

図21



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/11911

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) :H01M 8/22  
US CL :429/33

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 429/15, 33, 42; 427/115, 220, 221, 443.2; 502/101

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	US, A, 5,186,877 (Watanabe) 16 February 1993, col. 2, lines 40-61.	33-49
X	US, A, 4,828,941 (Sterzel) 09 May 1989, col 2, lines 31-40 and the sole figure.	1 and 16
A	US, A, 4,420,544 (Lawson et al.) 13 December 1983, col. 2, lines 26-62.	1-31
A	US, A, 5,330,860 (Grot et al.) 19 July 1994, col. 3, line 60-col. 4, line 55.	32-49
A	US, A, 4,876,115 (Raistrick) 24 October 1989, col. 3, line 49-col. 4, line 59.	1-50
A	US, A, 3,368,922 (Salyer) 13 February 1968, col 1, lines 10-45.	1-31

<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input type="checkbox"/>	See patent family annex.
"T"	Special categories of cited documents:	"T"	later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the principle or theory underlying the invention
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
"E"	earlier documents published on or after the international filing date	"Y"	when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)	"Z"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other source	"a"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search

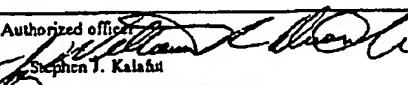
23 JANUARY 1995

Date of mailing of the international search report

23 FEB 1995

Name and mailing address of the ISA/US  
Commissioner of Patents and Trademarks  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231

Faxsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer  
  
Stephen J. Kalafut

Telephone No. (703) 308-0433

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US94/11931
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claims No.
A	US, A, 4,262,063 (Kudo et al.) 14 April 1981, col. 1, line 64-col. 2, line 9, and figure 2.	1-31
A	US, A, 3,113,049 (Worsham) 03 December 1963, col. 1, lines 22-35.	1-31
A	US, A, 3,013,908 (Luck et al.) 19 December 1961, col. 1, lines 13-60.	none
A	US, A, 4,478,917 (Fujita et al.) 23 October 1984, col. 4, lines 12-45 and figure 2.	1-31
A	US, A, 4,407,905 (Takeuchi et al.) 04 October 1983, col. 2, lines 26-41.	33-36
X	US, A, 4,390,603 (Kawana et al.) 28 June 1983, col 1, line 62-col. 4, line 52, figures 1 and 4.	16, 50-52
Y		17-25, 27, 28, 31
A	US, A, 4,612,261 (Tsukui et al.) 16 September 1986, col. 2, line 58-col. 3, line 3, figures 4 and 5.	1-31
A	US, A, 4,562,123 (Shimizu et al.) 31 December 1985, col. , line 51- col. 6, line 40.	1-31
A	US, A, 4,537,840 (Tsukui et al.) 27 August 1985, col. 2, line 49-col. 5, line 48.	1-31
A	US, A, 4,629,664 (Tsukui et al.) 16 December 1986, col. 5, line 16-col. 6, line 46.	1-31
Y	Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 199, issued in 1986 (month unknown), Watanabe et al., "Applications of the Gas Diffusion Electrode to a Backward Feed and Exhaust (BFE) Type Methanol Anode", pages 311-322, especially pages 312 and 313.	17-25, 27, 28, 31
X	The Electrochemical Society, Inc., Fall Meeting, Toronto, Ontario, Canada, 11-16 October 1992, Narayanan, et al., Abstract No. 53, "Studies on the Electro-Oxidation of Methanol and Formaldehyde at Carbon-Supported Platinum and Platinum Alloy Electrodes", pages 78-79, especially "experimental" and "results and discussion" sections.	32, 47-49

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US94/11911
<b>Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)</b>		
<p>This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:</li>     <li>2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:</li>     <li>3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentence of Rule 6.4(a).</li> </ol>		
<b>Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)</b>		
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:</p> <p>Please See Extra Sheet.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input checked="" type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.</li> <li>2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.</li> <li>3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:</li>     <li>4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:</li> </ol>		
<p>Remark on Protest</p> <p><input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.</p> <p><input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.</p>		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. ....  
PCT/US94/11911

## BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING

This ISA found multiple inventions as follows:

- I. Claims 1-31, drawn to a first fuel cell.
- II. Claim 32, drawn to an electrode.
- III. Claims 33-36, drawn to a method for processing a carbon structure/structure.
- IV. Claims 37-46, drawn to a method for making an electrode/electrode.
- V. Claims 47-52, drawn to a second fuel cell.
- VI. Claim 52, drawn to a method for generating energy.

The above inventions lack unity under PCT Rule 13, since, for example, the Group IV method comprises steps not encompassed by any of the other groups such as the application of the voltage between the electrodes. The Group III method is also distinct from all of the other groups since the same comprises immersing the structure in a liquid polymer, which step is not used in any of the other groups. The Group I cell is distinct from the Group V cell because the latter includes a perfluorooctanesulfonic acid which the Group I cell does not include. The electrode as recited in Group II could be used in an environment other than a fuel cell, thus making it different than the fuel cell claims. Finally, the method of Group VI contains language distinguishing the subject matter from the other groups.

Response may be made directly to the examiner in Group 1100 by mail or by facsimile transmission to (703) 305-3599.

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG  
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ), AM,  
AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, C  
N, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE  
, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK,  
LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, N  
L, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE  
, SI, SK, TJ, TT, UA, UZ, VN

(72)発明者 スラムブーディ, サッバラオ  
アメリカ合衆国 91760 カリフォルニア  
州 グレンドラ イーストレオドロアベニ  
ュー 1210

(72)発明者 ナラヤナン, セハリプラム アール.  
アメリカ合衆国 91001 カリフォルニア  
州 アルタデーナ イーストワペロストリ  
ート 212

(72)発明者 バーモス, ユージン  
アメリカ合衆国 91011 カリフォルニア  
州 ラカナダ イーストアルミニナルアベ  
ニュー 4929

(72)発明者 フランク, ハーベイ エイ.  
アメリカ合衆国 91316 カリフォルニア  
州 エンシノ 33 ニューキャッスルアベ  
ニュー 5328

(72)発明者 ハルバート, ジェラルド  
アメリカ合衆国 91106 カリフォルニア  
州 パダデナ 304 イーストカリフォル  
ニアブルバード 1000

(72)発明者 オーラー, ジョージ エイ.  
アメリカ合衆国 90210 カリフォルニア  
州 ピバリーヒルズ グローミングウェイ  
252

(72)発明者 ブラカッジ, ジー. ケー. スリヤ  
アメリカ合衆国 91742 カリフォルニア  
州 ハシエンダハイツ ディアービークド  
ライブ 1946